UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAR 7 '51

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

# MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

81. BAND, 5. HEFT
MIT 24 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. AUGUST 1950)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1950

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
12. u. 26. X., 9. u. 23. XI., 7. XII. 1950

## Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Pd. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 10-4-50 und A 17-3-38) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 2 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen und die stets in doppelter Ausfertigung einzureichen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

*Fortsetzung auf der III. Umschlagseite*

## Inhaltsverzeichnis

81. Band / 5. Heft

Seite

**Kofler, L. und H. Sitte.** Zur Schmelzpunktbestimmung von Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen ..... 619

**Treiber, E.** Die Bestimmung der Orientierungspolarisation. Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel bei Dipolmomentsmessungen, seine Ultraviolettabsorption und sein Ultrarotglied ..... 627

**Lihl, F.** Über ein pyrophores Eisenoxyd ..... 632

**Bretschneider, H. und K. Biemann.** Über O-Acylderivate einiger biogener Oxyaminoverbindungen mit primären Aminogruppen. (O-Essig- und Propionsäureester des Aneurinchloridhydrochlorids, O-Essigester des Tyrosin- und Glycyltyrosinhydrochlorids) ..... 647

**Rieder, W., E. Broda und J. Erber.** Die Dissoziation von Permanganation durch lokale Energiezufuhr ..... 657

**Nowotny, H. und K. Bachmayer.** Das Dreistoffsystem Kupfer-Germanium-Silber ..... 669

**Nowotny, H. und H. Bittner.** Die Kristallstruktur von PdZn ..... 679

**Abel, E.** Über die Permanganatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds ... 681

**Abel, E.** Über das System: Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion .. 685

**Breitenbach, J. W. und J. Derkosch.** Verbrennungswärmen von organischen Peroxyden und verwandten Verbindungen ..... 689

*Fortsetzung auf der III. Umschlagseite*

# Zur Schmelzpunktbestimmung von Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen.

Von

**L. Kofler und H. Sitte**, Innsbruck.

*(Eingelangt am 21. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)*

Bei Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen, ist die Höhe der Schmelz- oder Zersetzungstemperatur weitgehend vom *Erhitzungstempo* abhängig. Diese Tatsache wurde besonders eindringlich von *E. Fischer*[1] bei den Zuckerosazonen betont. Im Laufe der Jahrzehnte wurde auch von anderen Autoren immer wieder auf den Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit hingewiesen. *Kempf* und *Kutter*[2] klagen beim Zusammenstellen ihrer Schmelzpunkttabellen darüber, daß sich im Schrifttum bei Zersetzungspunkten nur selten eine Angabe über das Erhitzungstempo findet. Damit hängt es zusammen, daß die Literaturangaben über die Zersetzungspunkte so große Differenzen aufweisen. Nach *E. Fischer*[1], *Kempf* und *Kutter*[2] u. a. gewinnt man bei zersetzlichen Substanzen am ehesten scharfe und reproduzierbare Werte, wenn man möglichst rasch erhitzt.

Der Erhitzungsgeschwindigkeit ist aber bei den üblichen Methoden der Schmelzpunktbestimmung eine *Grenze gesetzt*, weil bei raschem Erhitzen kein genügender Wärmeausgleich stattfindet und infolgedessen keine zuverlässigen Temperaturen abgelesen werden können.

Bei der „*Heizbank*", die vor kurzem als neues Gerät zur schnellen Bestimmung von Schmelzpunkten entwickelt wurde[3], entfallen diese Schwierigkeiten. Auf der Heizbank kann man die Substanz innerhalb weniger Sekunden zum Schmelzen bringen und die korrigierte Schmelztemperatur ablesen. Dadurch ist es möglich, bei vielen Substanzen reproduzierbare Schmelzpunkte zu bestimmen, bei denen man nach

---

[1] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 73 (1908).

[2] *R. Kempf* und *F. Kutter*, Schmelzpunktstabellen zur organischen Molekular-Analyse. Braunschweig: Vieweg u. Sohn. 1928.

[3] *L.* und *W. Kofler*, Mikrochem., **34**, 374 (1949).

den üblichen Methoden nur unscharfe Zersetzungstemperaturen beobachten konnte.

Die Heizbank besteht aus einem langgestreckten Metallkörper, auf dem durch einseitige Heizung ein Temperaturgefälle erzeugt wird. Durch die Formgebung und durch die Verwendung von zweierlei Metallen mit verschiedener Wärmeleitfähigkeit ist der Metallkörper so beschaffen, daß der Temperaturabfall annähernd linear verläuft. Die Heizbank umfaßt einen Temperaturbereich von ungefähr 270 bis 50°.

Zum Ablesen der Temp. dient eine Skala mit Temperaturlinien von 2 zu 2° und eine Ablesevorrichtung. Die letztere besteht aus einem entlang der Skala horizontal verschiebbaren Läufer mit Zeiger und Reiter.

Die normalen Schwankungen im elektrischen Leitungsnetz werden durch einen Stabilisator (Eisenwasserstoffwiderstand) ausgeglichen. Dem Einfluß der wechselnden Raumtemp. trägt die *Temperaturskala* Rechnung. Bei höheren Temp. verschieben sich auf der Heizbankoberfläche die höheren Temp. vom linken geheizten Ende mehr gegen das rechte kühlere Ende. Diese Verschiebung ist am kühleren Ende größer als im heißen Teil der Heizbank. Aus diesem Grunde sind an der Skala nicht Temperaturpunkte, sondern Temperaturlinien eingetragen. Jede Linie entspricht einer bestimmten Temp. auf der Oberfläche der Heizbank in Abhängigkeit von der Raumtemp.

Infolge dieser Eigenart der Temperaturskala muß die Ablesevorrichtung bei jedem Versuch entsprechend eingestellt werden, wenn man genaue Werte erhalten will. Man benützt zu dieser Eichung, die nur wenige Sek. erfordert, Substanzen mit bekanntem Schmp.

Zur Bestimmung des Schmp. wird die Substanz unmittelbar auf die verchromte Oberfläche der Heizbank aufgelegt. Schon nach wenigen Sek. sieht man bei reinen Substanzen eine scharfe Grenze zwischen der flüssigen und der festen Phase. Wenn man nun den Läufer so einstellt, daß der Zeiger auf diese Grenze hinweist, so kann man auf der Skala die entsprechende Temp. ablesen.

Bei einer unzersetzt schmelzenden Substanz ist der Schmelzvorgang schon nach einigen Sek. beendet, worauf sich zwischen fester und flüssiger Phase eine scharfe Grenze einstellt, die sich nicht mehr verschiebt. Bei zersetzlichen Substanzen hingegen bleibt die Schmelzgrenze nicht stehen, sondern rückt mehr oder weniger rasch in der Richtung der niedrigeren Temp. vor. Infolge der Geschwindigkeit, mit der die Substanz auf die Schmelztemp. gebracht wird, gelingt es auf der Heizbank, bei manchen Substanzen den tatsächlichen *Schmelzpunkt der unzersetzten Substanz* festzustellen, während nach den bisherigen Methoden nur die Zersetzungstemp. zur Beobachtung gelangt, weil bei dem verhältnismäßig langsamen Temperaturanstieg im Kapillarröhrchen schon eine Zers. eintritt, bevor die Schmelztemp. erreicht wird.

Aus diesen Gründen beobachtet man auf der Heizbank bei vielen Substanzen eine höhere *Schmelz- oder Zersetzungstemperatur* als nach den bisherigen Methoden. Beispielsweise besteht über den Schmp. des Aspirins (Acetylsalicylsäure) ein umfangreiches Schrifttum[2], wobei sich

die Angaben zwischen 118 und 141° bewegen. Das Deutsche Arzneibuch[4] fordert einen „Schmelzpunkt nicht unter 135°“ und gibt an, daß das Bad vor dem Hineinbringen des Schmelzpunktröhrchens zunächst auf 135° und dann mit so großer Flamme weiter erhitzt wird, daß zur Steigerung der Temp. um je 1° höchstens 10 bis 15 Sek. erforderlich sind. Auf der Heizbank beobachtet man den wahren Schmp. von 143°, worauf dann rasche Zers. eintritt, kenntlich am schnellen Fortschreiten der Schmelzgrenze, der eine feuchte Zone vorausgeht. Bei der üblichen Bestimmung im Kapillarröhrchen kommt nicht der Schmp. des Aspirins, sondern die Zers. und das Schmelzen des entstehenden Gemisches zur Beobachtung.

Für die *Reproduzierbarkeit ist der Zeitpunkt der Ablesung* von großer Bedeutung. Da eine feingepulverte Substanz in den mittleren Bereichen der Heizbank schon 4 bis 5 Sek. nach dem Aufstreuen die Schmelztemp. erreicht, könnte man schon nach dieser Zeit den Schmp. ablesen. Auf Grund von zahlreichen Versuchen mit mehreren Untersuchern erwies es sich aber als zweckmäßiger, etwas länger zu warten und die Schmp. *10 Sekunden nach dem Auflegen* der Substanz abzulesen.

Zur Erzielung einer guten Reproduzierbarkeit ist es ferner wichtig, die Substanzen *möglichst fein zu pulverisieren* und sie in ganz dünner Schicht auf die Heizbank aufzutragen, wobei man darauf achten muß, daß sich nirgends Häufchen bilden.

Bei *Hydraten* muß zuerst das Kristallwasser entfernt werden. Dies geschieht in einfachster Weise durch Trocknen auf der Heizbank. Man breitet die Substanz in dünner Schicht auf einem kurzen Objektträger (z. B. 26 × 38 mm) aus, legt den Objektträger bei ungefähr 60° C auf die Heizbank und schiebt ihn dann im Verlaufe einiger Min. allmählich gegen die höheren Temp. vor. Die meisten organischen Hydrate geben dabei ihr Kristallwasser bei Temp. bis etwa 130° ab. Bei einzelnen sind höhere Temp. notwendig, z. B. beim Milchzucker muß man den Objektträger bis auf etwa 170° vorschieben, wenn man das Kristallwasser innerhalb weniger Min. vertreiben soll. Bestehen Zweifel darüber, ob ein Hydrat oder eine kristallwasserfreie Verbindung vorliegt, so gewinnt man darüber am sichersten auf dem Heiztischmikroskop[5] Klarheit. Behelfsmäßig kann man sich darüber aber auch auf der Heizbank orientieren. Man bringt eine kleine Probe der Substanz auf einen Objektträger, gibt einen Tropfen Paraffinöl dazu und bedeckt mit einem Deckglas. Dieses mikroskopische Präparat legt man bei etwa 100° auf die Heizbank auf und schiebt es langsam gegen den höheren Temperaturbereich vor, aber nicht bis zur Zersetzungstemp. der betreffenden Substanz. Vor-

[4] Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe 1926.

[5] *L.* und *A. Kofler*, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.

handensein von Kristallwasser verrät sich durch Gasblasenbildung. Über das Verhalten von Hydraten auf der Heizbank werden wir in anderem Zusammenhang ausführlicher berichten. Es ist aber auch hier notwendig darauf hinzuweisen, um Irrtümer zu vermeiden.

Für die Bestimmung des Schmelz- bzw. Zersetzungspunktes von Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen, empfehlen wir folgende *Arbeitsweise*: Die Substanz wird (gegebenenfalls nach Vertreiben des Kristallwassers) durch Verreiben zwischen zwei Objektträgern zu feinstem Staub zerkleinert. Ist die Substanz klebrig, so hilft manchmal Trocknen auf einem Objektträger auf der Heizbank bei ungefähr 80°.

Das *Auflegen* der Substanz auf die Heizbank, das *höchstens 1 Sekunde* in Anspruch nehmen darf, geschieht je nach der Beschaffenheit der Substanz in folgender Weise:

1. Eine *staubig trockene Substanz wird ganz locker* auf die Heizbank aufgebracht, wobei man darauf achtet, daß sich *nirgends Häufchen* bilden. Zweckmäßiger streift man die Substanz, nachdem man sie zwischen zwei Objektträgern verrieben hat, mit Hilfe des einen Objektträgers über den Rand des zweiten Objektträgers auf die Heizbank auf.

2. *Klumpige*, mehr oder weniger *klebrige* Substanzen. Man belädt die Lanzettnadel mit Substanz und drückt sie so gegen eine ebene Fläche, daß an der Lanzette eine flache Schicht der Substanz haftet. Mit dieser Seite berührt man sachte die Heizbankfläche, beginnend etwa 5° unterhalb des erwarteten Schmp. und fährt dann schnell nach der Richtung der höheren Temp. Auch bei dieser oder bei irgendeiner anderen Art des Vorgehens darf das Auftragen der Substanz auf die Heizbank nicht länger als 1 Sek. dauern.

Das *Ablesen* des Schmp. wird *10 Sekunden nach dem Beginn des Auflegens* der Substanz vorgenommen. Dabei wird der Zeiger des Läufers auf die Grenze zwischen der festen und der flüssigen Phase eingestellt. Wenn zwischen der vollständig geschmolzenen und der noch vollständig festen Substanz keine scharfe Grenze, sondern eine „feuchte" Zone auftritt, dann stellen wir den Zeiger auf die Grenze zwischen den ganz klaren und den noch trüben Tropfen, also auf die tiefste Temperatur, bei der nach 10 Sek. eben noch vollständiges Schmelzen zu beobachten ist.

Bei Schmelzpunktangaben ist es unerläßlich hinzuzufügen, daß die Werte auf der Heizbank bestimmt wurden und bei Substanzen, die u. Zers. schmelzen, ist außerdem noch die Angabe notwendig, daß die Bestimmung nach obiger Arbeitsweise durchgeführt wurde.

Wenn man diese Arbeitsweise befolgt, so erhält man auch bei leicht zersetzlichen Substanzen oft überraschend gut reproduzierbare Werte. In der folgenden Tabelle sind die Schmp. einiger Substanzen zusammengestellt. In der 3. Spalte sind außerdem zum Vergleich die Schmp.

wiedergegeben, die man auf dem Mikroheiztisch unter dem Mikroskop[5] erhält, wobei auf den Beginn und auf das Ende des Schmelzens geachtet wird. In der 4. Spalte sind aus der Literatur ohne Anspruch auf Vollständigkeit einige Schmp. nach der Kapillarröhrchenmethode zusammengestellt. Dabei wurden bei den therapeutisch verwendeten Substanzen in erster Linie die Schmp. der Pharmakopöen (Deutschland, Schweiz, USA. und Dänemark) berücksichtigt. Obwohl die Arzneibücher nach Möglichkeit die Schmp. als Kriterium für Identität und Reinheit bestimmen lassen, sind in allen vier genannten Pharmakopöen beim Rohr-, Milch- und Traubenzucker keine Schmp. angegeben. Das ist offenbar deshalb geschehen, weil die Schmp., die man hier im Kapillarröhrchen erhält, schlecht reproduzierbar sind. Beim Chloralhydrat verzichten die Schweizer und die USA.-Pharmakopöe auf den Schmp., während das deutsche und das dänische Arzneibuch Schmp. angeben. Diese Schmp.,

Tabelle 1. Schmelzpunkte von Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen.

| Substanz | Schmelzpunkt °C | | |
|---|---|---|---|
| | Heizbank | Mikroheiztisch[5] | Kapillarröhrchen |
| Saccharose | 189 | 185—190 | ~ 160[6], 170[7], ~ 180[8], 185[9] |
| Lactose | 218 | 206—216 | 201,6[9] |
| Glukose | 150 | 146—148,5 | 146[9] |
| Ascorbinsäure | 191 | 185—190 | ~ 190[10], zwischen 189 und 194[11], 192[9] |
| Acetylsalicylsäure | 143 | 130—136 | nicht < 135[4], 134—141[11], zwischen 134 und 136[12] |
| Phloroglucin | 222 | 205—220 | 217—219[9], 200—209 und 217—219[2] |
| Morphin | 260 | 245—255 | 254 u. Zers., 254[2] |
| α-Arginin | 260 | 220—230 | 207[9] |
| Chloralhydrat | 76 | 50—63 | 49—53[4], 52—57[11] |
| Sulfadiazin | 261 | 257—259 | 252—256[10], 254—259[11] |
| Doryl (Carbachol) | 209 | 203—206 | zwischen 200 und 203[10], zwischen 206 und 210[11] |
| Acetphenolisatin (Isacen) | 251 | 240—246 | 241—248[11] |

[6] *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, Erg.-Bd. II b, S. 1481. 1931.

[7] *G. Trier*, Chemie der Pflanzenstoffe. Berlin. 1924.

[8] *H. Meyer*, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen. Berlin. 1933.

[9] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin. 1943.

[10] United States Pharmacopoeia XIII, 1947.

[11] Pharmacopoea Danica IX, 1948.

[12] Pharmacopoea Helvetica V, 1933.

die untereinander und noch mehr vom Mikroschmp. (Spalte 3) abweichen, liegen weit unter dem zweifellos besser zutreffenden, gut reproduzierbaren Schmp., den man auf der Heizbank erhält.

Die *gute Reproduzierbarkeit* der für die Heizbank angegebenen Werte setzt, wie hier nochmals nachdrücklich betont sei, voraus, daß der oben beschriebene *Arbeitsgang genau eingehalten wird.* Eine Abweichung insbesondere bezüglich dem Zeitpunkt der Ablesung ergibt bei manchen leicht zersetzlichen Substanzen, z. B. beim Aspirin und bei der Ascorbinsäure, wesentlich abweichende Werte, da die Schmelzgrenze nicht stehen bleibt, sondern rasch vorrückt. Bei genauer Beachtung der Arbeitsvorschrift sind trotzdem bei den genannten und vielen anderen unter Zersetzung schmelzenden Substanzen im allgemeinen keine größeren Abweichungen als $\pm 2°$ zu erwarten.

Bei Beschreibung ihres Schmelzpunktbestimmungsapparates, der aus einem einseitig geheizten Kupferstab mit thermoelektrischer Temperaturmessung besteht, erwähnen *Dennis* und *Shelton*[13] auch die Bestimmung bei Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen und führen 5 Beispiele an. Nach unserer Arbeitsweise erhält man Werte, die von denen der amerikanischen Autoren zum Teil beträchtlich abweichen. *Dennis* und *Shelton* finden für Phthalsäure 228,5° (wir 234°) für Glycin 297,2° (wir 277°) und für Barbitursäure 250° (wir 254°). Da die Autoren keine genaueren Angaben über ihre Arbeitsweise bei zersetzlichen Substanzen und über den Zeitpunkt der Ablesung machen, läßt sich die Ursache der Abweichungen nicht erkennen.

Die bisher besprochenen Versuche und Überlegungen gingen von dem Bestreben aus, zum Zwecke der Identifizierung einer Substanz auf der Heizbank möglichst gut reproduzierbare Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte festzustellen.

Darüber hinaus kann man auch die *Begleiterscheinungen der Zersetzung* auf der Heizbank genauer verfolgen als im Kapillarröhrchen. Bei manchen Substanzen rückt die Schmelzgrenze sehr rasch, bei anderen langsam, kaum merklich gegen die tieferen Temp. vor. Dabei ist die vorrückende Grenze entweder scharf wie z. B. beim Rohrzucker oder unscharf, das heißt es bildet sich zwischen der vollständig geschmolzenen und der noch vollständig festen Substanz eine mehr oder weniger breite feuchte Zone, wie z. B. beim Aspirin.

Die mit der Zers. oft einhergehenden *Verfärbungen* zeigen auf der Heizbank ebenfalls von Substanz zu Substanz Verschiedenheiten. Bei manchen Substanzen tritt erst in der Schmelze eine Verfärbung auf, nicht aber in den Kristallen. Bei anderen Substanzen, z. B. bei der

[13] *L. M. Dennis* und *R. S. Shelton*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3128 (1930).

Ascorbinsäure, eilt die Verfärbung dem Schmelzen mehr oder weniger weit voraus.

Man kann auf der Heizbank in einfacher Weise feststellen, *welche Temperaturen eine Substanz ohne Zersetzung erträgt*, ferner kann man verfolgen, welche Zersetzungserscheinungen, Verfärbungen, Blasenbildung, Aufschäumen usw. bei bestimmten Temp. auftreten. Zu diesem Zweck bringt man einen schmalen dünnen Streifen der Substanz auf die Heizbank, beginnend etwas über dem Schmp. bis unterhalb der Temp., bei der keinerlei Zers. zu erwarten ist. Nun wird in entsprechenden Zeitabständen das Aussehen der Substanz verfolgt und dann schließlich festgestellt, bei welcher Temp. die Zersetzungserscheinungen zum Stillstand kommen. Um sich zu überzeugen, ob nicht vielleicht auch unterhalb der sichtbaren Grenze noch eine Zers. aufgetreten ist, die sich nicht durch Verfärbung oder „Feucht"-werden äußert, entnimmt man unterhalb des sichtbaren Zersetzungsbereiches eine Substanzprobe und prüft ihren Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt, wobei man zum Vergleich gleichzeitig noch eine Probe der nicht erhitzten Substanz heranziehen kann.

Im folgenden sind zwei Beispiele für das Verhalten von zersetzlichen Substanzen bei länger dauernder Beobachtung auf der Heizbank wiedergegeben.

*Rohrzucker*:

| Zeit nach Min. .... | 1/6 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 120 | 180 | 240 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schmelzgrenze °C .. | 189 | 188 | 185 | 182 | 178 | 176 | 172 | 170 | 163 | 160 | 159 |

Der feste Rohrzucker zeigt vor dem Schmelzen während der ersten ~ 80 Min. keine Veränderung, später, wenn die Schmelzgrenze ungefähr 167° erreicht hat, sieht man eine dem Schmelzen vorausgehende schwache Braunfärbung.

*Ascorbinsäure*:

| Zeit nach Min. ..... | 1/6 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Verfärbung der festen Substanz ..... | | 174 | 159 | 152 | 144 | 140 |
| Schmelzgrenze °C ..... | 191 | 190 | 188 | 186 | 184 | 183 |

Nach 40 bis 45 Min. kommen die Zersetzungsvorgänge bei ~ 138° und die Schmelzvorgänge bei ~ 183° zum Stillstand.

Auf der Heizbank läßt sich in den meisten Fällen leicht erkennen, ob ein unscharfer Schmp. auf Unreinheit der Substanz oder auf Zers. zurückzuführen ist. Bei einer unzersetzt schmelzenden unreinen Substanz sieht man nach einigen Sek. zwei Grenzen, die eine zwischen flüssig und feucht, die andere zwischen feucht und trocken. Diese Grenzen bleiben bei einer unreinen, unzersetzt schmelzenden Substanz dort stehen, wo sie sich von Anfang an gebildet haben, während sie bei zersetzlichen Substanzen in der Richtung der niedrigen Temp. vorrücken, wobei sie auch ihren gegenseitigen Abstand ändern können.

Unsere Heizbank ist bei den Optischen Werken C. Reichert, Wien, XVII., Hernalser Hauptstraße 219, erhältlich.

## Zusammenfassung.

Auf der „Heizbank", einem neuen Gerät zur raschen Bestimmung von Schmelzpunkten, werden die Substanzen in wenigen Sekunden auf die Schmelztemperatur gebracht. Infolgedessen gelingt es auf der Heizbank, bei manchen Substanzen den tatsächlichen Schmelzpunkt der unzersetzten Substanz festzustellen, während nach den üblichen Methoden die Zersetzungstemperatur zur Beobachtung gelangt.

Es wird eine Arbeitsweise beschrieben, nach der man auch bei leicht zersetzlichen Substanzen gut reproduzierbare Werte erhält, deren Fehlerbreite im allgemeinen nicht größer ist als $\pm 2°$.

Auf der Heizbank lassen sich auch die Begleiterscheinungen der Zersetzung genauer verfolgen als im Kapillarröhrchen. Man kann unter anderem in einfacher Weise feststellen, welche Temperatur eine Substanz eine bestimmte Zeit hindurch ohne Zersetzung verträgt.

# Die Bestimmung der Orientierungspolarisation.

## Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel bei Dipolmomentsmessungen, seine Ultraviolettabsorption und sein Ultrarotglied.

Von

**E. Treiber.**

Experimentell mitbearbeitet von **H. Koren.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 1 Abbildung.

*(Eingelangt am 28. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dez. 1949.)*

### Die Berechnung der Orientierungspolarisation.

Dipolmomente von Substanzen können am einfachsten aus ihrer Molpolarisation $P_s$, extrapoliert auf unendliche Verdünnung, errechnet werden. Dazu ist noch die Kenntnis der Molrefraktion $R_s$, bezogen auf unendlich lange Wellen, sowie des Ultrarotgliedes $P_{UR}''$ der Substanz notwendig[1]. Nachdem eine exakte Bestimmung des letzteren meist nicht ohne weiteres möglich ist, faßt man zweckmäßigerweise Orientierungspolarisation $P_s'$ und Ultrarotglied $P_{UR,s}''$ zusammen zur direkt berechenbaren „unkorrigierten Orientierungspolarisation" $\mathfrak{P}_S'$, die ein unkorrigiertes Dipolmoment

$$\mu' = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{\mathfrak{P}' k T}{\pi . N_L}} = 0{,}012813 \cdot \sqrt{\mathfrak{P}_S' \cdot T} \cdot 10^{-18}\ [2]$$

ergibt.

Eine weitere Voraussetzung dieser Methodik ist die Anwendbarkeit der *Debye-Clausius-Mosotti*schen Formel auf verdünnte Lösungen. Es

[1] Vgl. *K. L. Wolf* und *O. Fuchs* in Stereochemie von *K. Freudenberg*. Leipzig. 1933.

[2] Faktor, berechnet aus den neuen internationalen Werten für $k$ und $N_L$ [vgl. auch *U. Stille*, Z. Physik **121**, 133 (1943), ferner *W. de Groot*, Nederl. Tijdschr. Natuurkunde **9**, 497 (1942)].

ist heute hinreichend bekannt, daß auch für den Fall der unendlich verdünnten Lösungen diese Formel nicht das gesuchte Grenzgesetz darstellt[3]. Trotzdem ist man heute im allgemeinen noch immer gezwungen, mit dieser Formel das Auslangen zu finden.

Nach *Fuchs* und *Donle* kommen von dipolmomentslosen Lösungsmitteln zwei Gruppen in Frage:

1. Solche mit kleinem Lösungsmitteleinfluß, wie Hexan bzw. Heptan,

2. solche mit zwar größerem Lösungsmitteleinfluß, jedoch mit einer stärkeren entassoziierenden Wirkung: Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Tetrachlorkohlenstoff kann als das dritthäufigste Lösungsmittel[3a] angesprochen werden, für das übrigens *Goss*[4] eine empirische Beziehung aufzeigen konnte, die es gestattet, bei der Berechnung von $P$ den Lösungsmitteleinfluß auszuschalten und direkt zu Gaswerten zu kommen.

An Lösungsmittelkonstanten muß für die Berechnung bekannt sein:

a) Bei der am meisten benutzten Formel von *Wolf*[1]

$$\mathfrak{P}_S'\Big|_{x_S} = \frac{P_i - R_i - x_L \cdot P_{UR,L}''}{x_S}$$

das Ultrarotglied des Lösungsmittels $P_{UR,L}''$ [der Index $S$ bezieht sich auf die Substanz, der Index $L$ auf das dipolmomentslose Lösungsmittel und der Index $i$ auf die jeweiligen Mischungen bei den entsprechenden Molenbrüchen $x_S$ bzw. $x_L$ ($x$ = Molenbruch)].

b) Bei einer von *Treiber* und *Porod*[5] mitgeteilten Formel

$$\mathfrak{P}_S' = \frac{\frac{d\varepsilon_i}{dx_S} + a\,(V_S - V_L)}{b} + P_L - R_S\,^{6},$$

— die in exakter und einfacher Weise auf unendliche Verdünnung extrapoliert und zugleich die jeweilige Dichtebestimmung umgeht — $V_L$, $\varepsilon_L$ und $R_S$.

---

[3] Vgl. *W. Hückel*, Z. Naturforsch. **3** b, 140 (1948). — *W. H. Rhodebush* und *D. R. Eddy*, J. chem. Physics **8**, 424 (1940). — *L. Onsager*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 (1936). — *J. G. Kirkwood*, J. chem. Physics **7**, 911 (1938).

[3a] $CCl_4$ als Lösungsmittel gewinnt dadurch noch an Bedeutung, daß in demselben spektrographische Paralleluntersuchungen im Ultrarotgebiet möglich sind (*Mecke*, *Rodebush* u. a.).

[4] *F. G. Goss* und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1937**, 1915; **1940**, 752, 888.

[5] *E. Treiber* und *G. Porod*, Mh. Chem. **80**, 481 (1949).

[6] Aus einer Reihe von Einzelmessungen bei verschiedenen *(kleinen)* Molenbrüchen $x_S$ ergibt sich der Mittelwert nach der Ausgleichsrechnung von

$$\frac{d\varepsilon_i}{dx_S} \text{ zu } \frac{\Sigma x_S\,(\varepsilon_i - \varepsilon_L)}{\Sigma x_S{}^2}$$

$$\left(V = \text{Molvolumen} = \frac{M}{\varrho},\ a = \frac{(\varepsilon_L - 1)\cdot(\varepsilon_L + 2)}{3V_L},\ b = \frac{(\varepsilon_L + 2)^2}{3V_L}\right)$$

Die Bestimmung von $R_S$, extrapoliert auf unendliche Verdünnung *und* unendliche Wellenlänge, erfolgt analog

$$R_S = \frac{\frac{dn^2}{dx_S} + c\,(V_S - V_L)}{d} + R_{L\infty},$$

$$\left(c = \frac{(n^2{}_{L'\infty} - 1)\cdot(n^2{}_{L'\infty} + 2)}{3V_L},\ d = \frac{(n^2{}_{L'\infty} + 2)^2}{3V_L}\right),$$

wobei diese Gleichung neben der Umgehung einer Dichtebestimmung den Vorzug hat, daß man nur $R_{L\infty}$ und $n_{L\infty}$ zu kennen braucht, während man praktisch ohne Fehler die Messungen der Brechungsindizes der einzelnen Gemische $n_i$ mit Natriumlicht ($D$-Linie) ausführen kann. (Es ergibt sich so für *kleine* $x_S$-Werte aus einer Reihe von Meßwerten das Mittel nach der Ausgleichsrechnung zu:

$$\frac{dn^2}{dx_S} = \frac{\Sigma x_S \left(n_{D_i}{}^2 - n_{D_L}{}^2\right)}{\Sigma x_S{}^2}$$

## Dielektrizitätskonstante und Dichte von Tetrachlorkohlenstoff.

Die DK von $CCl_4$ bei 25° wird in den Tabellenwerten zu 2,219 ± 0,002 bzw. bei 20° zu 2,2355 (*Davies:* 2,2360) angegeben. Bei 20° finden *Goss* und Mitarbeiter[4] 2,2364. Eigene Messungen ergaben: $\varepsilon_{20°}$ in guter Übereinstimmung mit *Goss* 2,2360 ± 0,0003, $\varepsilon_{25°} = 2{,}2260 \pm 0{,}0003$, $\varepsilon_{30°} = 2{,}2161$, $\varepsilon_{40°} = 2{,}1962$, $\varepsilon_{50°} = 2{,}1762$[7].

Eine Bestimmung der DK im Zentimetergebiet ($\lambda \sim 14$ cm) ergab bei Zimmertemperatur, berechnet aus der Eigenwertgleichung eines Hohlraumresonators, $\varepsilon = 2{,}29 \pm 0{,}05$, korrigiert: $\varepsilon = 2{,}23 \pm 0{,}05$.

Die Dichte $\varrho$ wird z. B. von *Goss* zu 1,5940 angegeben; wir finden 1,5941 bei 20° und 1,5846 bei 25°.

---

[7] *R. Mecke, A. Reuter* und *R. Schupp*, Z. Naturforsch. **4** a, 182 (1949), finden folgende Werte: $\varepsilon_{10°} = 2{,}2553$, $\varepsilon_{20°} = 2{,}2363$, $\varepsilon_{30°} = 2{,}2175$, $\varepsilon_{40°} = 2{,}1990$, $\varepsilon_{50°} = 2{,}1802$, $\varepsilon_{60°} = 2{,}1615$. In guter Übereinstimmung mit unseren Werten stehen die Daten von *W. H. Rodebush, C. R. Eddy* und *L. D. Eubank* [J. chem. Physics **8**, 889 (1940)]: $\varepsilon_{10°} = 2{,}2556$, $\varepsilon_{20°} = 2{,}2355$, $\varepsilon_{30°} = 2{,}2155$, $\varepsilon_{40°} = 2{,}1955$, $\varepsilon_{50°} = 2{,}1755$. Unser Temperaturkoeffizient von $CCl_4$ steht ferner noch in sehr guter Übereinstimmung mit den Angaben von *S. O. Morgan* und *H. H. Lowry* [J. physic. Chem. **34**, 2385 (1930)].

Daraus ergeben sich folgende Werte für die Konstanten:

| $t$ | $v_L$ | $a$ | $b$ | $P_L$ |
|---|---|---|---|---|
| 20° | 96,504 | 0,01808 | 0,06198 | 28,158 |
| 25° | 97,083 | 0,01779 | 0,06132 | 28,165 |

## Brechungsindex, UV-Absorption und UR-Glied von $CCl_4$.

Die Extrapolation des Brechungsindex $n$ von $CCl_4$ auf unendlich lange Wellen erfolgt in Anlehnung an die *Ketteler-Helmholtz*sche Dispersionsformel, nach einer bereits hinreichend beschriebenen Methode[5]. Voraussetzung ist die Kenntnis der Brechungsindizes bei einer Reihe von Wellenlängen sowie der Absorptionsmaxima im Ultraviolett- und Ultrarotgebiet. Diese Rechenansätze führen auch zu einer mathematischen Abschätzung des Ultrarotgliedes[5].

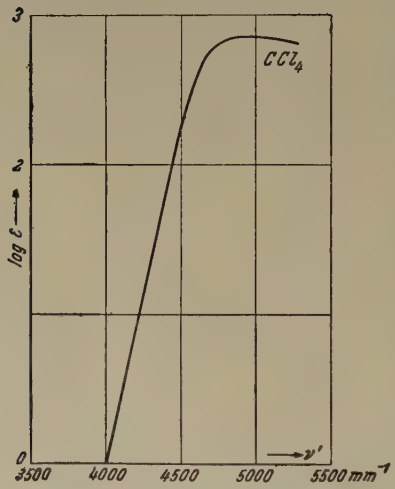



Abb. 1. Absorptionsspektrum von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff im Ultraviolett.

Brechungsindizes wurden bereits unter anderen von *Timmermans*[8] für das sichtbare, von *Stiefelhagen*[9] für das sichtbare und ultraviolette Gebiet und von *Marvin*[10] für das ultrarote gemessen.

Eigene Messungen gemeinsam mit *G. Porod* nach der Prismenmethode ergaben gute Übereinstimmung mit den Werten von *Stiefelhagen* im Ultraviolettgebiet. Wir fanden $n$ bei der Quecksilberlinie 0,3126 $\mu$ zu 1,5010, und bei 0,2652 $\mu$ ein $n$ von 1,5278.

Die Lage der stärksten Absorptionsdoppelbande im Ultrarot gibt *Schaefer*[11] mit 12,66 und 13,14 $\mu$ an.

Das Maximum der UV-Absorption ist bisher nicht gemessen worden, obwohl mehrere Autoren die unteren ansteigenden Äste vermessen haben[12].

In einem Zeiß-Quarzspektrographen wurde daher unter Zuhilfenahme der für das äußere UV-Gebiet empfindlichen Platte „Ilford Q 3" sowie der Zeißschen Mikroküvetten das Absorptionsspektrum von reinem

[8] *J. Timmermans* und *F. Martin*, J. Chim. physique **23**, 747 (1927).
[9] *A. Stiefelhagen*, Dissertation Rostock (1905).
[10] *H. H. Marvin*, Physic. Rev. **34**, 161 (1912).
[11] *C. Schaefer* und *R. Kern*, Z. Physik **78**, 609 (1932). — Vgl. auch *C. Schaefer* und *F. Matossi*, Das ultrarote Spektrum. Berlin. 1930.

$CCl_4$ aufgenommen. Die Aufnahme erfolgte nach der von *Halban, Kortüm* und *Szigeti*[13] beschriebenen Methode unter Verwendung rotierender Sektorblenden nach *Pohl*. Abb. 1 zeigt die Absorptionskurve in der üblichen Darstellung, Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon$[14] gegen $\nu'$ $(= 1/\lambda)$ in $mm^{-1}$ aufgetragen. Das Maximum wurde bei $\nu' \sim 4920\ mm^{-1}$ zu $\log \varepsilon = 2{,}86 \pm 0{,}07$ gefunden.

Auf Grund der angeführten Meßwerte ergeben sich folgende Konstanten:

| $t$ | 20° | 25° |
|---|---|---|
| $n_D$ | 1,46036 | 1,4577 |
| $n_{L\infty}$ | 1,445 $\pm$ 0,0015 | |
| $R_{L\infty}$ | 25,684[15] | 25,74 korr. |
| $c$ | 0,01536 | 0,0152 |
| $d$ | 0,05772 | 0,0572 |

Das Ultrarotglied von $CCl_4$ wurde auf rechnerischem Wege[5] zu 2,1 ccm bestimmt, während die Differenz $P - R_\infty$ 2,4 ergibt (die in der Literatur angegebenen Werte schwanken zwischen 1,2 und 3,0[5]).

## Zusammenfassung.

Nach einer kurzen Übersicht über die Berechnung der Orientierungspolarisation werden für das Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff alle erforderlichen Werte mitgeteilt. Zwecks Berechnung von $n_\infty$ und $P_{UR}''$ mußte auch das ultraviolette Absorptionsspektrum von $CCl_4$ ausgemessen werden. Die Absorptionskurve wird wiedergegeben.

Zum Schlusse danke ich Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* für das Interesse an vorliegender Arbeit, ferner Herrn Dozent Dr. *E. Ledinegg* für DK-Messungen im Zentimetergebiet und Herrn Dr. *G. Porod* für experimentelle Unterstützung.

Die Arbeit wurde im Rahmen der DK-Messung an Fadenmolekülen durchgeführt. Für die finanzielle Unterstützung bin ich der Österr. Gesellschaft für Holzforschung zu größtem Dank verpflichtet.

---

[12] *H. W. Melville* und *H. J. Walls*, Trans. Faraday Soc. **29**, 1255 (1933). — *G. Scheibe, F. Backenhöhler* und *A. Rosenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2617 (1926).

[13] *H. v. Halban, G. Kortüm* und *B. Szigeti*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 628 (1936).

[14] Nicht zu verwechseln mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon$!

[15] $R_{L\infty}$ nach einer der bisher üblichen Näherungsformeln $\dfrac{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}{\dfrac{\lambda_1^2}{R_1} - \dfrac{\lambda_2^2}{R_2}} =$ $= 25{,}78\ cm^3$. Vgl. *L. Tiganik*, Z. physik. Chem., Abt. B **13**, 425 (1931). — *C. P. Smyth* und *W. N. Stoops*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1883 (1928); ferner: *E. Treiber, H. Koren* und *I. Schurz*, Z. Naturforsch. 5a (1950) [im Druck].

# Über ein pyrophores Eisenoxyd[1].

Von

**F. Lihl.**

Aus dem Institut für anorganische chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 7 Abbildungen.

*(Eingelangt am 29. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dez. 1949.)*

Bei der thermischen Zersetzung oder auch bei Reduktion gewisser Metallverbindungen werden, soferne dieser Prozeß bei genügend tiefer Temperatur erfolgt, äußerst feinkörnige Pulver erhalten, die bei Berührung mit dem Luftsauerstoff ohne äußere Energiezufuhr spontan zu Oxyden verbrennen. Solche „pyrophore" Pulver entstehen besonders leicht bei der thermischen Behandlung von leicht zersetzlichen Eisensalzen oder auch durch Reduktion von Eisenoxyden[2]. So beschreibt *G. Magnus*[3] die Herstellung eines schwarzen Pulvers, das er als metallisches Eisen anspricht, durch thermische Zersetzung von Eisen(II)-oxalat. Später allerdings wurde festgestellt, daß derartige Zersetzungsprodukte neben Eisen auch noch Sauerstoff und Kohlenstoff enthalten können[4]. Nach *W. G. Mixter*[5] entsteht bei der Zersetzung von Eisen(II)-oxalat ein kohlenstoffhaltiges Pulver, dessen Eisengehalt ungefähr dem des FeO entspricht. Nähere Angaben darüber liegen jedoch nicht vor.

Über dieses Eisenoxyd — seine Herstellung, Eigenschaften und seine Struktur — soll im nachfolgenden berichtet werden.

---

[1] Aus einem Vortrag, gehalten am 21. Oktober 1949 in Wien im Verein Österr. Chemiker.

[2] *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie „*Eisen*" A 1 (59), S. 219ff.

[3] *G. Magnus*, Pogg. Ann. **3**, 88 (1825).

[4] *S. Hilpert* und *J. Beyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1609 (1911).

[5] *W. G. Mixter*, Amer. J. Sci. (4), **36**, 68 (1913); Z. anorg. allg. Chem. **83**, 111 (1913).

## I. Darstellung des Oxyds.

Als günstigste Ausgangssalze für die Herstellung dieses Oxyds erwiesen sich Eisen(II)-formiat und Eisen(II)-oxalat, deren Zersetzungstemperaturen verhältnismäßig niedrig liegen. Bei Eisen(II)-formiat konnte 240° C, bei Eisen(II)-oxalat 320 bis 340° C als Beginn merklicher Zersetzung festgestellt werden. Bei Temperaturen, die 20 bis 50° über den angegebenen Zahlen liegen, ist die Gasentwicklung schon sehr lebhaft.

Die Herstellung solcher Pulver ist also sehr einfach: Eisen(II)-formiat, bzw. Eisen(II)-oxalat wird in einem Ofen unter Luftabschluß auf die entsprechende Temperatur erhitzt und das entweichende Reaktionsgas zwecks Analyse unter einer geeigneten Sperrflüssigkeit aufgefangen. Um es untersuchen zu können, sind besondere Schutzmaßnahmen nötig, die in einem eigenen Abschnitt (Abschn. V) behandelt werden.

Um die Natur dieser Pulver zu klären, wurden zunächst sowohl die bei der Zersetzung entstehenden *Reaktionsgase*, wie auch das feste *Zersetzungsprodukt* nach beendeter Gasentwicklung *analytisch* untersucht und dabei das in Tabelle 1 zusammengefaßte Ergebnis erhalten.

Tabelle 1.

| Ausgangsstoff | Analyse des Reaktionsgases (Angabe in Volumprozent) | | | | Analyse des Pulvers (Angabe in Gewichtsprozent) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CO_2$ | CO | $CH_4$ | $H_2$ | Fe | C | O |
| Eisen(II)-formiat ..... | 47 | 20,5 | 5 | 27,5 | 77,8 | 2—2,4 | Rest |
| Eisen(II)-oxalat ..... | 55 | 27 | 2 | 16 | | | |

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, besteht das Reaktionsgas sowohl bei der Zersetzung von Formiat wie von Oxalat neben kleinen Mengen $CH_4$ im wesentlichen aus $CO_2$, CO und $H_2$. Besonders auffällig ist das Ergebnis im Fall des Eisenoxalats. Nach der Formel $Fe(C_2O_4)$ dürfte weder Wasserstoff noch Methan auftreten. Ihr Vorhandensein im Reaktionsgas ist so zu erklären, daß ein Teil der 2 Mole Kristallwasser, die an Eisenoxalat gebunden sind, bei der thermischen Behandlung gespalten wird. Dies lehren auch Trocknungsversuche. Während das Kristallwasser des Eisenformiats durch thermische Behandlung knapp über 100° C quantitativ abgespalten wird, bleibt auch nach längerer Dauer der Trocknung von Eisenoxalat bei 150° C noch ungefähr $^1/_2$ Mol $H_2O$ gebunden und dieser Teil des Kristallwassers wird dann bei höherer Temperatur dissoziiert.

Das Reaktionsgas enthält somit in beiden Fällen beträchtliche Mengen CO, so daß eine Reaktion in der Richtung der Bildung der reinen Metalle ausgeschlossen ist. Dies bestätigt auch die chemische Analyse des Pulvers, dessen Zusammensetzung sich als unabhängig davon erweist, ob Eisenformiat oder Eisenoxalat als Ausgangsstoff dient. Ferner wurde noch festgestellt, daß der Kohlenstoff größtenteils in gebundener Form vorliegt; nur 0,1 bis 0,2% sind als elementarer Kohlenstoff vorhanden.

Die Zusammensetzung entspricht also, abgesehen vom Kohlenstoffgehalt, der Formel FeO.

Nun ist aber bekannt, daß FeO nur oberhalb 570° C beständig ist und bei niedrigerer Temperatur gemäß $4\,FeO \rightarrow Fe + Fe_3O_4$ zerfällt. Dieses Pulver der Zusammensetzung FeO könnte somit aus einem Gemenge von Fe und $Fe_3O_4$ bestehen. Zur Klärung dieser Frage mußte eine Trennung des etwa vorhandenen freien, metallischen Eisens von dem im Oxyd gebundenen Eisen vorgenommen werden. Diese Trennung gelingt am einfachsten durch Lösen des Pulvers in Salzsäure und Bestimmung der bei dieser Reaktion freiwerdenden Wasserstoffmenge. Der volumetrisch gemessene Wasserstoff muß dem im Pulver vorhandenen metallischen Eisen äquivalent sein. Diese Methode, die auch bei der Analyse der später zu besprechenden reduzierten Pulver Anwendung fand, arbeitet, auch bei hohen Gehalten an metallischem Eisen, noch mit ausreichender Genauigkeit.

Die nach diesem Verfahren an den oxydischen Pulvern durchgeführten Untersuchungen ergaben nur verschwindend kleine Mengen von freiem Eisen (0,2 bis 0,5%), das wahrscheinlich durch die reduzierende Wirkung des Reaktionsgases ($H_2$!) auf das Oxyd entstand. Damit erscheint bewiesen, daß es sich bei den durch Zersetzung von Eisenformiat bzw. Eisenoxalat hergestellten Pulvern tatsächlich um ein *Oxyd* handelt, das hinsichtlich seines Fe-Gehaltes der Formel FeO genügt, wobei außerdem rund 2 Gewichtsprozente Sauerstoff durch Kohlenstoff ersetzt sind.

## II. Röntgenographische Untersuchung des Oxyds.

Das Oxyd wurde röntgenographisch nach dem *Debye-Scherrer*-Verfahren untersucht und dabei gefunden, daß dieses Oxyd mit der Formel FeO nicht die dem FeO zukommende Steinsalzstruktur, sondern die *Spinellstruktur* des $Fe_3O_4$ besitzt. Auch die Gitterkonstante ist nur unbedeutend von der des $Fe_3O_4$ verschieden. Als Mittelwert wurde $a = 8{,}37_5$ gegenüber $a = 8{,}38_5$ bei $Fe_3O_4$ gemessen. Die Gitterkonstante des $Fe_3O_4$ ist also etwas größer als die des Zersetzungsproduktes.

Läßt man nun dieses pyrophore Oxyd abbrennen, dann erhält man ein braunes Pulver, das gemäß der chemischen Analyse als $Fe_2O_3$ anzusprechen ist. Ferner enthält dieses Pulver noch ungefähr 0,3% Kohlenstoff. Das Röntgendiagramm zeigt jedoch noch immer die Liniengruppe des Magnetit. Somit liegt $\gamma$-$Fe_2O_3$ vor, das zum Unterschied von der normalen paramagnetischen rhomboedrischen Modifikation des $\alpha$-$Fe_2O_3$ *ferromagnetische* Eigenschaften besitzt. Die Gitterkonstante dieses $\gamma$-$Fe_2O_3$ wurde zu $a = 8{,}33_0$ bestimmt. Öfters findet man im Röntgendiagramm neben den Linien des $\gamma$-$Fe_2O_3$ noch die stärksten Linien des $\alpha$-$Fe_2O_3$, bedingt durch eine teilweise Umwandlung in die stabile $\alpha$-Modi-

fikation. Durch längere Glühbehandlung bei Rotglut kann unter gleichzeitiger Änderung der magnetischen Eigenschaften eine vollständige Umwandlung des $\gamma$-$Fe_2O_3$ in das $\alpha$-$Fe_2O_3$ erreicht werden. Parallel damit ändert sich auch die Farbe des Oxyds von dunkelbraun auf hellrotbraun.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich also die interessante Tatsache, daß sämtliche drei Eisenoxyde unter bestimmten Bedingungen den gleichen Gitteraufbau besitzen können, daß also das Magnetitgitter beständig sein kann bei einem Eisengehalt entsprechend den Formeln

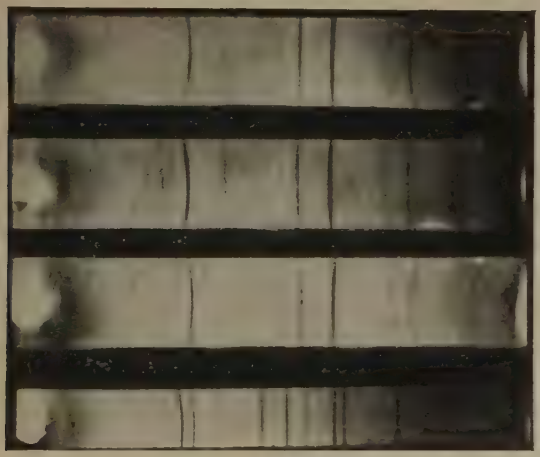



Abb. 1. *Debye-Scherrer*-Diagramme von *Eisenoxyden*, aufgenommen mit Cr-K-Strahlung.

FeO (77,8% Fe), $Fe_3O_4$ (72,4% Fe) und $Fe_2O_3$ (69,9% Fe). Die Existenz des Spinellgitters bei der Zusammensetzung FeO dürfte jedoch an das Vorhandensein von Kohlenstoff im Gitter gebunden sein, wie das Ergebnis der in den beiden nächsten Abschnitten behandelten Reduktionsversuche erkennen läßt. Dieses im Spinellgitter kristallisierende kohlenstoffhaltige Oxyd der Zusammensetzung FeO möge im folgenden *$\gamma$-FeO* genannt werden, zum Unterschied von dem im Steinsalzgitter kristallisierenden normalen $\alpha$-FeO.

In Abb. 1 sind die mit Cr-K-Strahlung aufgenommenen Röntgendiagramme von $Fe_3O_4$, $\gamma$-FeO, $\gamma$-$Fe_2O_3$ und $\alpha$-$Fe_2O_3$ mit Angabe der Gitterabmessungen wiedergegeben. Beim Vergleich der ersten drei Diagramme ist zu ersehen, daß stets dieselben Linien vorhanden sind und auch das Intensitätsverhältnis der Linien aller Oxyde gleich ist. Die Gitterkonstante von $\gamma$-$Fe_2O_3$ ist also am kleinsten. Der Unterschied der Gitterkonstante von $\gamma$-FeO und $Fe_3O_4$ ist, wie bereits erwähnt, gering.

Entgegen den Ergebnissen anderer Forscher[6], die im Diagramm von $\gamma$-$Fe_2O_3$ außer den der Spinellstruktur entsprechenden Linien noch weitere Interferenzen fanden, die entweder Reflexionen an solchen Netzebenen entsprechen, die nach den Auslöschungskriterien des Spinellgitters nicht auftreten dürften, bzw. überhaupt nicht indiziert werden konnten, ist festzustellen, daß bei allen untersuchten Präparaten keine derartigen überzähligen Linien zu beobachten waren. Diese Linien sind wahrscheinlich auf Verunreinigungen des Präparats, vielleicht auch auf kleine

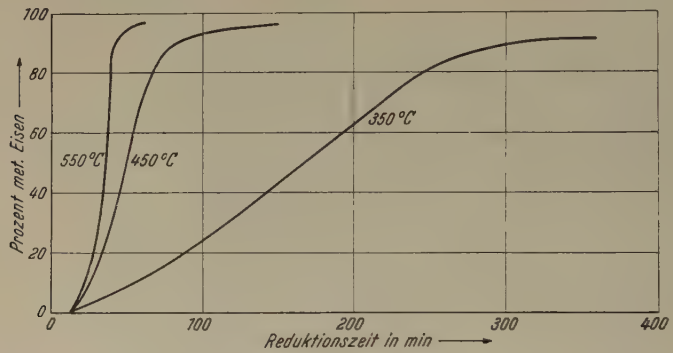



Abb. 2. Abhängigkeit des Reduktionsgrades von Eisenformiat von der Reduktionszeit bei gleicher Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit (0,5 $cm^3/g$ . sec) und verschiedenen Reduktionstemperaturen.

Anteile an $\alpha$-$Fe_2O_3$ zurückzuführen. Der vom Verfasser ermittelte Gitterkonstantenwert stimmt jedoch mit den Angaben des Schrifttums sehr gut überein.

## III. Reduktion von Eisen(II)-formiat und Eisen(II)-oxalat.

Das durch thermische Zersetzung von Eisenformiat und Eisenoxalat erhaltene Oxyd kann schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen im Wasserstoffstrom reduziert werden. Es genügen bereits Temperaturen um 300° C, um eine weitgehende Reduktion des Oxyds herbeizuführen. Am zweckmäßigsten wird jedoch eine solche Reduktion durch thermische Behandlung der Eisensalze im Wasserstoffstrom ohne vorherige Überführung derselben ins Oxyd vorgenommen.

Der Reduktionsgrad, das heißt die nach einer bestimmten Zeit gebildete Menge freien metallischen Eisens, hängt wesentlich von zwei Faktoren ab, nämlich: 1. von der Reduktionstemperatur und 2. von der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs je Gramm Substanz.

[6] *R. Haul* und *Th. Schoon*, Z. physik. Chem., Abt. B **44**, 216 (1939).

Hierbei wird der Reduktionsgrad um so höher, also das Metallsalz um so weitgehender reduziert, je höher die Temperatur und je größer die Strömungsgeschwindigkeit im Reduktionsofen gewählt wird. Dies geht für Eisenformiat aus den Abb. 2 und 3 hervor.

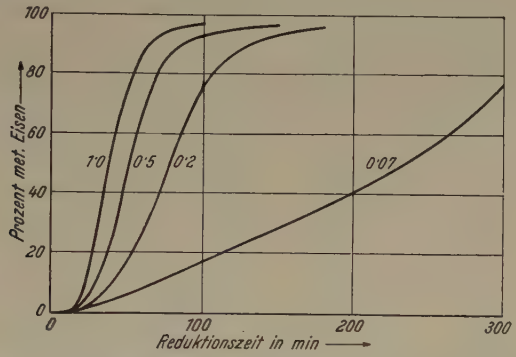



Abb. 3. Abhängigkeit des Reduktionsgrades von Eisenformiat von der Reduktionszeit bei 450° C und verschiedener Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs (in der Abb. in $cm^3$/sec $H_2$ je 1 g).

In den folgenden Tabellen 2 bis 4 sind die Analysenergebnisse für die Reduktion von Eisenformiat bei 350° C und von Eisenoxalat bei 350 und 400° C zusammengestellt. Eine gleichmäßige Reduktion des gesamten Pulvervolumens konnte durch ständiges Umwenden desselben

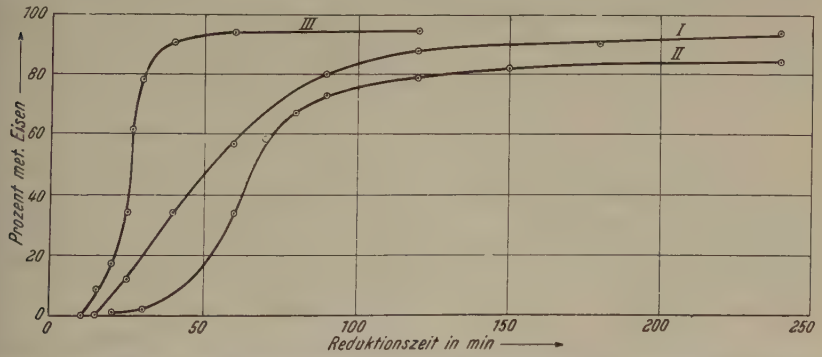



Abb. 4. Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Reduktionszeit. I: Eisenformiat bei 350° C, II: Eisenoxalat bei 350° C, III bei 400° C.

im Ofen mittels einer rotierenden Trommel erreicht werden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs betrug in allen Fällen 2 $cm^3/g \cdot sec$. Die Analyse erstreckte sich auf die Bestimmung von Eisen und Kohlenstoff, und zwar sowohl des freien wie gebundenen Anteils dieser Elemente. Daraus konnte dann die Oxydmenge im Pulver, ferner dessen Eisen- und Kohlenstoffgehalt errechnet werden.

Tabelle 2.

Ausgangsstoff: Eisenformiat. Reduktionstemp.: 350° C.

| Reduktionszeit Min. | metallisches Fe | gebundenes Fe | freier C | gebundener C | Menge des Oxyds % | % Fe im Oxyd | % C im Oxyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % | | % | | | | |
| 15 | 0,2 | 77,5 | 0,16 | 2,10 | 99,6 | 77,8 | 2,11 |
| 25 | 11,7 | 68,6 | 0,13 | 2,15 | 88,2 | 77,9 | 2,44 |
| 40 | 34,3 | 51,2 | 0,14 | 2,04 | 65,6 | 78,0 | 3,11 |
| 60 | 56,8 | 33,4 | 0,12 | 1,69 | 43,1 | 77,7 | 3,92 |
| 90 | 80,0 | 15,5 | 0,10 | 0,34 | 19,9 | 77,9 | 1,7 |
| 120 | 88,0 | 9,2 | 0,08 | 0,28 | 11,9 | $77,_3$ | 2,3 |
| 180 | 90,5 | 7,4 | 0,07 | 0,27 | 9,5 | 78 | 2,8 |
| 240 | 93,4 | 5,3 | 0,05 | 0,26 | 6,6 | 80 | 3,9 |

Tabelle 3.

Ausgangsstoff: Eisenoxalat. Reduktionstemp.: 350° C.

| Reduktionszeit Min. | metallisches Fe | gebundenes Fe | freier C | gebundener C | Menge des Oxyds % | % Fe im Oxyd | % C im Oxyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % | | % | | | | |
| 20 | 0,8 | 58,6 | 0,10 | 6,48 | — | — | —[7] |
| 30 | 2,0 | 65,0 | 0,10 | 5,41 | — | — | —[7] |
| 60 | 33,6 | 51,4 | 0,09 | 2,21 | 66,3 | 77,7 | 3,34 |
| 70 | 58,0 | 32,6 | 0,10 | 2,17 | 41,9 | 77,8 | 5,18 |
| 80 | 67,0 | 25,6 | 0,10 | 2,18 | 32,9 | 77,8 | 6,63 |
| 90 | 72,8 | 21,9 | 0,09 | 1,71 | 27,1 | 77,5 | 6,30 |
| 120 | 78,7 | 16,4 | 0,10 | 0,47 | 21,2 | $77,_4$ | 2,2 |
| 150 | 82,3 | 13,9 | 0,08 | 0,29 | 17,6 | 79 | 1,6 |
| 240 | 84,5 | 12,0 | 0,06 | 0,21 | 15,4 | 78 | 1,4 |

Tabelle 4.

Ausgangsstoff: Eisenoxalat. Reduktionstemp.: 400° C.

| Reduktionszeit Min. | metallisches Fe | gebundenes Fe | freier C | gebundener C | Menge des Oxyds % | % Fe im Oxyd | % C im Oxyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % | | % | | | | |
| 10 | 0,1 | 62,2 | 0,07 | 5,75 | — | — | —[8] |
| 15 | 8,5 | 71,0 | 0,06 | 0,85 | 91,4 | 77,7 | 0,93 |
| 20 | 17,2 | 64,1 | 0,07 | 0,75 | 82,8 | 77,4 | 0,91 |
| 25 | 33,9 | 51,2 | 0,06 | 0,67 | 66,0 | 77,6 | 1,01 |
| 27 | 61,6 | 30,0 | 0,06 | 0,59 | 38,3 | 78,3 | $1,5_4$ |
| 30 | 77,7 | 16,9 | 0,07 | 0,53 | 22,2 | $76,_6$ | $2,2_8$ |
| 40 | 90,5 | 7,3 | 0,06 | 0,45 | 9,4 | 78 | 4,7 |
| 60 | 94,0 | 4,5 | 0,05 | 0,30 | 5,9 | 76 | 5,1 |
| 120 | 94,2 | 4,5 | 0,03 | 0,27 | 5,8 | 78 | 4,7 |

[7] Eisenoxalat noch nicht vollständig zersetzt.
[8] Eisenoxalat noch nicht vollständig zersetzt.

Abb. 4 zeigt, daß, entsprechend der Höhe der Zersetzungstemperatur, die Reduktion des Eisenformiats bei gleicher Temperatur viel weitergehend erfolgt als die des Eisenoxalats. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt ferner die Steilheit der Reduktionskurven stark zu.

Wie ferner aus Abb. 5 hervorgeht, fällt der Kohlenstoffgehalt des Oxyds — führt man die Reduktion von Eisenformiat oder Eisenoxalat bei 350° C durch (Kurven I und II) — nach anfänglicher Konstanz in

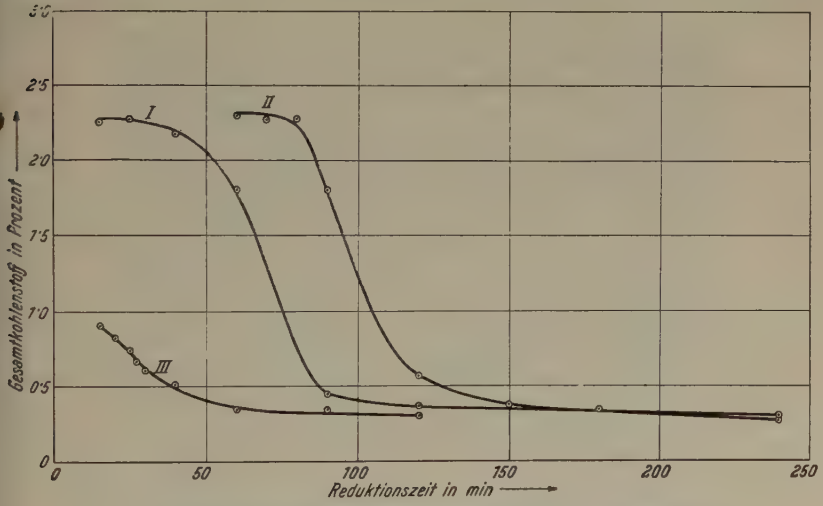



Abb. 5. Änderung des Gesamtkohlenstoffgehaltes mit der Reduktionszeit. Bezifferung wie bei Abb. 4.

einem verhältnismäßig kleinen Zeitintervall von 2,2 bis 2,3% sehr steil auf Werte unter 0,5%; die weitere Änderung ist nur geringfügig. Bei Reduktion von Eisenoxalat bei 400° C hingegen (Kurve III) liegen sämtliche Kohlenstoffgehalte im Oxyd unter 1%.

Auch der Anteil an freiem Kohlenstoff, der wohl von Anfang an gering war, nimmt, wie aus den Tabellen 1 bis 4 hervorgeht, mit der Reduktionszeit ab.

Der Verlauf der Kurven I und II der Abb. 5 hat zur Folge, daß der Kohlenstoffgehalt des Oxyds zuerst ansteigt, dann wieder absinkt bzw. im weiteren Verlauf sogar wieder ansteigen kann. Die entsprechenden Werte bei Reduktion von Eisenoxalat bei 400° C liegen zuerst unter 1%. Im weiteren Verlauf der Reduktion tritt dann wieder eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes im Oxyd ein. Aus diesen Untersuchungen folgt somit, daß das nach Reduktion übrigbleibende Restoxyd stark variablen Kohlenstoffgehalt aufweist (unter 1% bis über 6%).

Die Zahlenwerte der Spalte 7 obiger Tabellen lassen ferner erkennen, daß das Restoxyd hinsichtlich eines Eisengehaltes stets die Zusammen-

setzung FeO besitzt. Die größeren Streuungen der Werte bei hohen Reduktionsgraden sind verständlich, da bei solchen Pulvern die oxydischen Anteile nur mehr gering sind.

## IV. Röntgenographische Untersuchung der Restoxyde.

Die weitere Frage, ob das Oxyd stets Spinellstruktur besitzt, beantwortet die Röntgenuntersuchung. In Abb. 6 sind *Debye-Scherrer*-Diagramme (Cr-K-Strahlung) von Pulvern wiedergegeben, die durch

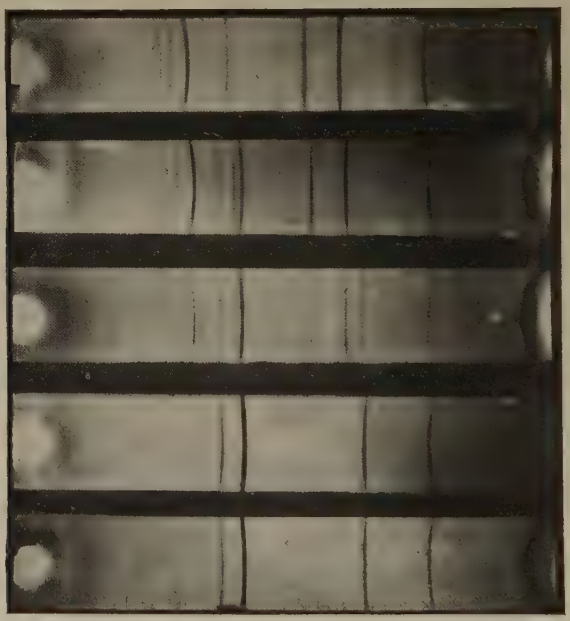



Abb. 6. *Debye-Scherrer*-Diagramme von Pulvern verschiedenen Reduktionsgrades, erhalten durch Reduktion von Eisenformiat bei 350° C (Cr-K-Strahlung).

Reduktion von Formiat bei 350° C gewonnen wurden. Bei sämtlichen Diagrammen ist der jeweilige Reduktionsgrad durch Angabe des prozentualen Anteils an metallischem Eisen vermerkt. Das erste Diagramm stellt das Diagramm von $\gamma$-FeO dar; nur die stärkste Linie [(011)a] von $\alpha$-Eisen ist am Film gerade noch erkennbar. Mit Erhöhung des Reduktionsgrades treten die Linien von $\alpha$-Eisen immer mehr hervor, die Linien von $\gamma$-FeO werden immer schwächer. Andere Interferenzen sind jedoch nicht zu beobachten. Das heißt also, daß bei Reduktion von Eisenformiat unter den gewählten Bedingungen das Restoxyd stets Spinellstruktur besitzt, somit als $\gamma$-FeO anzusprechen ist.

Dasselbe Ergebnis liefert auch die Röntgenuntersuchung der durch Reduktion von Eisenoxalat bei 350° C erhaltenen Pulver. Auf eine Wiedergabe der entsprechenden Röntgendiagramme kann daher verzichtet werden.

Gänzlich anders sieht jedoch das Bild aus, wenn man Eisenoxalat bei 400° C reduziert, wie die Diagramme der Abb. 7 zeigen. Auch hier nimmt die Intensität der Linien des $\alpha$-Eisens mit Erhöhung des Reduktionsgrades stark zu. Die Gruppierung der Oxydlinien, insbesondere im ersten Diagramm, ist jedoch eine ganz andere als bei

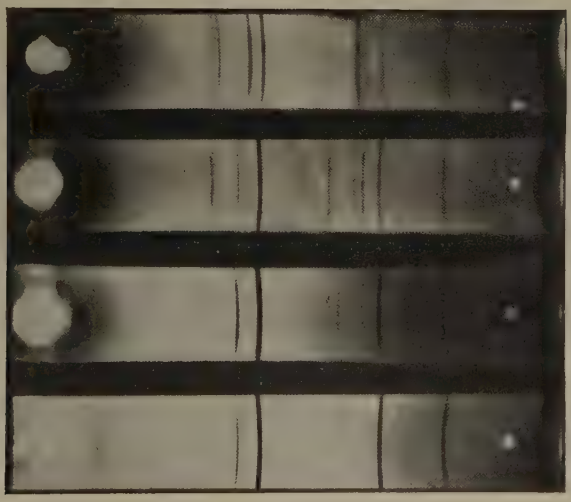



Abb. 7. *Debye-Scherrer*-Diagramme von Pulvern verschiedenen Reduktionsgrades, erhalten durch Reduktion von Eisenoxalat bei 400° C (Cr-K-Strahlung).

den Diagrammen der vorhergehenden Abbildung. Wohl sind auch die vier intensivsten Linien von $\gamma$-FeO zu erkennen, die größte Zahl der Linien stammt jedoch nicht von $\gamma$-FeO, sondern, wie eine Auswertung ergibt, von dem im Steinsalzgitter kristallisierenden $\alpha$-FeO (Gitterkonstante $a = 4{,}28$ Å). Am *Debye-Scherrer*-Film konnten folgende Interferenzen nachgewiesen werden:

$\alpha$-FeO: (111) $\beta$, (111) $\alpha$, (002) $\beta$, (002) $\alpha$, (022) $\beta$, (022) $\alpha$, (113) $\alpha$, (222) $\alpha$.

$\gamma$-FeO: (022) $\alpha$, (113) $\alpha$, (044) $\alpha$, $\binom{115}{115}$ $\alpha$.

In diesem Fall liegt also kein einheitliches Oxyd vor, sondern ein Mischoxyd, bestehend aus $\alpha$-FeO und $\gamma$-FeO, wobei ersteres in überwiegender Menge vorhanden ist. Wird die Reduktionszeit von 15 auf 20 Min. erhöht, dann ist außer einer Zunahme der Intensität der Linien

des $\alpha$-Eisens keine wesentliche Änderung im Röntgendiagramm gegenüber dem eben besprochenen Diagramm zu erkennen. Bei noch weiterer Erhöhung der Reduktionszeit auf 25 Min. ergibt die Röntgenuntersuchung das zweite Diagramm der Abb. 7. Auch in diesem Diagramm sind die Liniengruppen beider Oxyde festzustellen, jedoch sind nunmehr die Linien des $\gamma$-FeO vorherrschend. Die Linien des $\alpha$-FeO haben an Intensität derart stark verloren, daß nur mehr die 4 stärksten Interferenzen wahrnehmbar sind. Die Intensität der dem $\gamma$-FeO zuzuordnenden Liniengruppe hat hingegen bedeutend zugenommen, so daß nun 8 Interferenzlinien gegenüber 4 am ersten Diagramm zu erkennen sind. Folgende Interferenzen waren festzustellen:

$\alpha$-FeO: (111) $\alpha$, (002) $\alpha$, (022) $\alpha$, (113) $\alpha$.
$\gamma$-FeO: (022) $\alpha$, (113) $\beta$, (113) $\alpha$, (004) $\alpha$, (224) $\alpha$, $\binom{115}{333}$ $\alpha$, (044) $\alpha$, (026) $\alpha$.

Dieses Ergebnis ist nur durch eine Umsetzung des $\alpha$-FeO in $\gamma$-FeO zu erklären. Schreitet die Reduktion weiter fort, dann wird immer mehr $\alpha$-FeO in $\gamma$-FeO übergeführt, so daß schließlich nur mehr die Linien des $\gamma$-FeO zu erkennen sind, wie aus Diagramm 3 erhellt. Die Linien des $\alpha$-FeO sind also verschwunden.

Die Reduktion von Eisenoxalat bei 400° C muß also so vor sich gehen, daß zunächst überwiegend $\alpha$-FeO gebildet wird, das dann mit fortschreitender Reduktion in immer zunehmendem Maße sich in $\gamma$-FeO umsetzt. Ob auch bei Reduktion von Eisenformiat bei höherer Temperatur $\alpha$-FeO entsteht, ist noch nicht untersucht.

Nun zeigt das Analysenergebnis (Tabelle 4), daß die Interferenzen von $\alpha$-FeO immer dann überwiegen, wenn der Kohlenstoffgehalt des Oxyds besonders tief (unter 1%) liegt. Mit Erhöhung des Reduktionsgrades steigt der Kohlenstoffgehalt im Oxyd wieder an, $\alpha$-FeO tritt mengenmäßig gegenüber $\gamma$-FeO zurück. Es erscheint daher naheliegend, die Entstehung von $\alpha$-FeO mit dem niedrigen Kohlenstoffgehalt des Oxyds in Zusammenhang zu bringen. Demnach wäre das Spinellgitter bei der Zusammensetzung FeO, also das $\gamma$-FeO, an sich nicht beständig, sondern würde erst bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlenstoff im Gitter existenzfähig. Die Struktur des $\gamma$-FeO kann also nur bei einer gewissen Mindestmenge an Kohlenstoff im Gitter gebildet werden. Ist zu wenig Kohlenstoff zur Stabilisierung des $\gamma$-FeO-Gitters vorhanden, dann entsteht ein heterogenes Gemenge aus $\gamma$-FeO, das den erforderlichen Mindestkohlenstoffgehalt besitzt, und vermutlich C-freiem $\alpha$-FeO. Auf diese Weise wären die beiden ersten Diagramme der Abb. 7 zu verstehen.

Die Aufnahmefähigkeit des $\gamma$-FeO-Gitters für Kohlenstoff nach

oben hin ist, wie die Versuchsergebnisse lehren, ziemlich groß. Ob und inwieweit durch den verschiedenen Kohlenstoffgehalt die Gitterkonstante des $\gamma$-FeO geändert wird, entzog sich bisher der Nachprüfung, da die Oxydlinien entsprechend der raschen Zunahme an metallischem Eisen im Verlauf der Reduktion sehr stark an Intensität verlieren und insbesondere die empfindlichen Linien mit großen Glanzwinkeln bald überhaupt ausfallen. Störend wirkt ferner die bereits merkliche, durch die geringe Kristallgröße bedingte Linienverbreiterung.

Auch die Lage der C-Atome im Gitter des $\gamma$-FeO ist noch ungeklärt, Der stark variable Kohlenstoffgehalt des $\gamma$-FeO legt jedoch die Annahme nahe, das $\gamma$-FeO-Gitter als ein Fehlgitter mit O-Defekt aufzufassen, in dem C-Atome Gitterplätze der O-Atome einnehmen können. Möglicherweise handelt es sich sogar um ein Gitter mit O- und Fe-Defekt. Diese Annahme würde einen Übergang vom $\gamma$-FeO zum $\gamma$-$Fe_2O_3$ auf folgende Weise verständlich machen: Die bei der Verbrennung des $\gamma$-FeO freiwerdende Energie führt unter Aufhebung des O-Defektes wohl zur höchsten Oxydationsstufe des Eisens, wobei gleichzeitig der Kohlenstoff zu $CO_2$ verbrennt, sie reicht aber nicht hin, auch die Umbildung des kubischen Magnetgitters in das rhomboedrische Hämatitgitter zu bewirken, so daß ein Magnetitgitter mit Fe-Defekt übrig bleibt. Ein Beweis für diese Annahme müßte jedoch erst geliefert werden.

## V. Pyrophores Verhalten.

Wie bereits erwähnt, ist das durch thermische Zersetzung von Eisenformiat und Eisenoxalat entstehende oxydische Pulver stark pyrophor. das heißt es verbrennt spontan unter Glüherscheinungen zu $Fe_2O_3$, sobald es, auch in bereits abgekühltem Zustand, mit Luft in Berührung kommt. Dieselbe Eigenschaft besitzen auch die durch Reduktion obengenannter Eisensalze bei niedrigen Temperaturen entstehenden Pulver. Um solche Pulver überhaupt einer Untersuchung zuführen zu können, erweist es sich vor allem als nötig, durch eine geeignete Behandlung zumindest eine Verringerung der Gefahr einer Selbstentzündung zu erreichen.

Als Ursache für das pyrophore Verhalten sieht man ausschließlich die überaus große Feinkörnigkeit der Pulver (Kristallgröße 300 bis 500 Å), also die große freie Oberfläche an. Nach den Überlegungen von *G. Tammann*[9] und anderen wird folgender Vorgang angenommen: Kommt Eisen mit Sauerstoff in Berührung, dann überzieht es sich mit einer dünnen Oxydhaut, wobei eine entsprechende Wärmemenge frei wird. Die damit verbundene Temperatursteigerung muß nun verständlicherweise um so größer sein, je größer die Oberfläche relativ zur Masse,

[9] *G. Tammann* und *N. Nikitin*, Z. anorg. allg. Chem. **135**, 201 (1924).

das heißt je feinkörniger das Pulver ist. Bei einem äußerst feinkörnigen Pulver kann schließlich Selbstentzündung und damit Verbrennung des Pulvers zur höchsten Oxydationsstufe des Eisens, dem $Fe_2O_3$, eintreten. Diese Anschauung würde auch die Tatsache erklären, daß durch entsprechend lange Wärmebehandlung oder auch durch kurzzeitiges Glühen auf hohen Temperaturen unter Luftabschluß das Pulver seine pyrophoren Eigenschaften einbüßt. Bei diesem Vorgang setzt ja ein Koagulationsprozeß ein, der eine derart starke Verminderung der freien Oberfläche zur Folge haben kann, daß die bei der Oxydation entwickelte Wärmemenge nicht mehr zur Selbstentzündung hinreicht.

Nach den Versuchen des Verfassers ist jedoch die Eigenschaft der Selbstentzündung dieser Feinstpulver primär auf eine ganz andere Ursache zurückzuführen: Hängt nämlich die Pyrophorität eines Pulvers allein von der Größe der freien Oberfläche ab, dann müßte die Selbstentzündung dadurch zu unterdrücken sein, daß man die einzelnen Pulverkörnchen mit einem dünnen Film überzieht, der die Oxydation verhindert. Wenn man also das Pulver noch unter dem Schutz des Reaktionsgases bzw. in Wasserstoffatmosphäre mit der Lösung eines geeigneten Filmbildners in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel versetzt, und dann das Lösungsmittel abdampft, müßte ein solcher Schutz erzielt werden können. In der Tat gelang dies unter Verwendung einer stark verdünnten Lösung von Polystyrol in Benzol. Man kann jedoch, wie spätere Versuche ergaben, das gleiche auch ohne Polystyrol *mit Benzol allein* erreichen. Versetzt man nämlich das pyrophore Pulver mit einer reinen, leicht verdampfbaren Flüssigkeit, die mit dem Pulver nicht reagiert, z. B. mit Benzol, und läßt man diese dann an Luft abdampfen, wobei man auf Temperaturen von 50° C oder auch noch höher gehen kann, dann tritt keine Selbstentzündung des Pulvers mehr ein. Man kann die derart behandelten Pulver — und zwar sowohl die oxydischen, als auch die metallischen Feinstpulver — beliebig lange aufbewahren, ohne eine Selbstentzündung befürchten zu müssen. Beim Ausbringen des Pulvers aus dem Ofen ohne Benetzen mit Benzol hingegen brennt es unter lebhafter Glüherscheinung sofort ab.

Wenn nun auch denkbar wäre, daß die Schutzwirkung gegen Luftsauerstoff durch eine an der Oberfläche der Pulverkörner auch nach dem Abdampfen dauernd haften bleibende Benzolhaut verursacht sein könnte, so dürfte doch folgender Erklärung der Vorzug einzuräumen sein. Im Reaktionsgas ist stets Wasserstoff vorhanden (siehe Tabelle 1). Auch die Reduktion des oxydischen Pulvers wird stets im Wasserstoffstrom durchgeführt. Es bleibt daher Wasserstoff an der Oberfläche der Pulverkörner absorbiert, letztere überziehen sich mit einer Schicht von reaktionsfähigem, wahrscheinlich, soweit in der Oberfläche gelöst, *atomarem* Wasserstoff. Kommt nun Luft hinzu, dann tritt am Kontakt

Reaktion des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff unter Bildung von $H_2O$ ein, wobei eine beträchtliche Wärmemenge frei wird. Es entsteht eine lokal starke Erhöhung der Temperatur, durch die der Verbrennungsvorgang eingeleitet wird. Schlämmt man hingegen das Pulver in einer gut benetzenden Flüssigkeit, wie Benzol, auf, dann entweicht, wie man gut beobachten kann, der Wasserstoff in Form kleiner Bläschen aus dem Schlamm. Der Wasserstoff wird also von der Oberfläche des Kontaktes verdrängt, so daß dann das Pulver nach dem Trocknen keine Neigung zur Selbstentzündung zeigen kann.

Demnach wäre also als Ursache für die Pyrophorität eine *Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff* an den als *Kontakt* wirkenden Pulverkörnern anzusehen. Natürlich spielt auch die Feinkörnigkeit der Pulver eine wesentliche Rolle, da ja das Pulver erst bei entsprechender Feinkörnigkeit als Kontaktsubstanz wirkt.

Während, wie gerade erwähnt, die in Benzol aufgeschlämmten und nachher getrockneten Pulver ohne Bedenken aufbewahrt und sogar in Formen gepreßt werden können, so zeigen sie doch immer noch eine weit größere Empfindlichkeit gegen thermische Einflüsse als etwa gewöhnliche Eisenpulver insoferne, als bei zu starker Erhöhung der Temperatur oder auch durch kurzzeitiges Berühren mit einer erhitzten Drahtspitze oder einem glimmenden Holzspan der Verbrennungsvorgang eingeleitet und in kürzester Zeit das gesamte Pulvervolumen erfaßt wird. Ein ursprünglich nicht pyrophores Pulver zeigt diese Eigenschaft nicht. Diese Empfindlichkeit der Feinstpulver ist sicher im Sinne der *Tammann*schen Ansicht auf die große freie Oberfläche zurückzuführen, die Eigenschaft der Pyrophorität an sich jedoch nicht. —

Über eine weitere Eigenschaft ferromagnetischer Feinstpulver[10], die insbesondere von französischen Forschern erkannt und zur Herstellung von Permanentmagneten hoher Koerzitivkraft ausgewertet wurde, sowie über die Möglichkeit der Gewinnung von Legierungspulvern durch Reduktion von Salzmischkristallen wird der Verfasser an anderer Stelle berichten. Durch dieses Herstellungsverfahren der Legierungspulver werden die beim Abkühlen aus der Schmelze stets auftretenden Gleichgewichtsstörungen vermieden und damit bei entsprechend niedriger Lage der Reduktionstemperatur ein Weg zur Erfassung der Gleichgewichte metallischer Systeme bei niedriger Temperatur gewiesen.

## Zusammenfassung.

Bei der thermischen Zersetzung von Eisenformiat oder Eisenoxalat entsteht ein kohlenstoffhaltiges Oxyd, dem hinsichtlich des Eisengehaltes die Formel FeO zugeschrieben werden muß. Wie die röntgenanalytische

[10] *F. Lihl*, Acta Phys. Austr., im Druck.

Untersuchung ergibt, besitzt dieses Oxyd, das zur Unterscheidung von dem bekannten, im Steinsalzgitter kristallisierenden $\alpha$-FeO $\gamma$-FeO genannt wird, die gleiche Struktur wie $Fe_3O_4$. Auch die Gitterkonstante $a = 8{,}37_5$ ist wenig von der des Magnetits verschieden.

Das Oxyd ist pyrophor, es verbrennt, falls es nach seiner Bildung der Luft ausgesetzt wird, zu $Fe_2O_3$, wobei jedoch die Spinellstruktur erhalten bleibt. Die Gitterkonstante dieses $\gamma$-$Fe_2O_3$, das zum Unterschied von der stabilen paramagnetischen Modifikation des $\alpha$-$Fe_2O_3$ ferromagnetische Eigenschaften besitzt, wird in guter Übereinstimmung mit dem Schrifttum zu $a = 8{,}33_0$ bestimmt.

Bei Untersuchung des Reduktionsverlaufes von Eisenformiat und Eisenoxalat im Wasserstoffstrom wird festgestellt, daß das — in einer dem Reduktionsgrad entsprechenden Menge — vorhandene Restoxyd, abgesehen von dem stark variablen Kohlenstoffgehalt, stets der Formel FeO entspricht. Dieses Restoxyd kann je nach der Reduktionstemperatur die Struktur des $\alpha$- bzw. $\gamma$-FeO besitzen. Unter geeigneten Bedingungen können auch beide Oxyde nebeneinander bestehen. Die Struktur des $\gamma$-FeO wird erst bei Vorhandensein einer bestimmten Mindestmenge von Kohlenstoffatomen im Gitter stabilisiert. Kohlenstofffreies $\gamma$-FeO dürfte demnach nicht existenzfähig sein. Eine Deutung für das Zustandekommen des $\gamma$-FeO wird gegeben.

Die pyrophoren Eigenschaften der bei thermischer Zersetzung oder Reduktion mancher Metallverbindungen bei genügend tiefen Temperaturen gewonnenen Substanzen werden auf eine Kontaktwirkung dieser äußerst feinkristallinen Pulver zurückgeführt und sind nicht, wie bisher angenommen, durch die bei der normalen Oxydation freiwerdende Reaktionswärme bedingt.

# Uber O-Acylderivate einiger biogener Oxyaminoverbindungen mit primären Aminogruppen.

(O-Essig- und Propionsäureester des Aneurinchloridhydrochlorids, O-Essigester des Tyrosin- und Glycyltyrosinhydrochlorids.)

Von

**H. Bretschneider** und **K. Biemann.**

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck.

*(Eingelangt am 2. Dez. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dez. 1949.)*

In einer vorhergehenden Arbeitsreihe beschäftigten wir uns aus präparativen Gründen mit dem Problem der selektiven Acetylierung bzw. Acylierung von Oxyaminoverbindungen, deren Oxygruppen aliphatischer oder aromatischer Natur und deren Aminogruppen sekundärer oder primärer Natur waren. *Aminogruppen* reagieren so rasch, daß es in einer Verbindung mit Phenol-, Carbinolhydroxyl und Methylaminogruppe wie dem Adrianol in Eisessig-Essigsäureanhydrid gelingt, eine *selektive Acetylierung* an der Aminogruppe zu erzielen[1]. Aber auch in alkalischer Lösung von Phenolbasen gelingt es durch dosierte Acylchloridzugabe leicht, die N-Acetylgruppe selektiv zu erfassen[2].

Für die *selektive Acetylierung der Hydroxylgruppen* in Oxyaminoverbindungen mit nichttertiärer Aminogruppe wurde in dem Verfahren der *Salzacylierung* ein Weg gezeigt, der sich an zahlreichen Abkömmlingen der Phenylalkanolamine bewährte[3]. Es erschien uns wert, den Geltungsbereich dieses Verfahrens an ganz anderen Verbindungsklassen zu prüfen.

Als erste Verbindung wählten wir das *Aneurin* (Vitamin $B_1$) (Formel Ia), dessen O-Acetylderivat (Formel Ib) auch von physiologischer Be-

---

[1] *H. Bretschneider*, 7. Mittlg. über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine, Mh. Chem. **80**, 517 (1949).

[2] *H. Bretschneider*, 4. Mittlg., Mh. Chem. **78**, 71 (1948).

[3] *H. Bretschneider*, 2. Mittlg., Mh. Chem. **76**, 368 (1947).

deutung zu sein scheint und auf den isolierten Darm nach *Birkhäuser*[4] im Gegensatz zum nichtacetylierten Vitamin eine dem Acetylcholin ähnliche Wirkung aufweist. Das O-Acetylderivat wurde unter anderem von *R. Kuhn*[5] durch Zusammenfügen des O-acetylierten Thiazolringes (4-Methyl-5-acetoxyäthylthiazol) mit dem Pyrimidinteil (2-Methyl-4-amino-5-brommethyl-pyrimidinsalz) erhalten. Dieselbe Verbindung synthetisierte auch *Todd*[6].

Wird Aneurinchloridhydrochlorid der besonders schonenden Ausführung der Salzacylierung unterworfen, welche sich flüssigen Schwefeldioxyds als Lösungsmittel bedient, so wird durch Einwirkung von Acetylchlorid das oben erwähnte O-Acetylaneurin und durch Einwirkung von Propionylchlorid das Propionat (Ic) in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Die sichere Feststellung des Vorliegens von O-Acetylaneurin begegnete gewissen Schwierigkeiten. Der von uns gefundene Zersetzungspunkt (231 bis 233°) lag um einiges höher als der von *Bergel* und *Todd* (205 bis 207°) angegebene, eine Differenz, die auch unter Berücksichtigung des Vorliegens von Zersetzungspunkten uns zu groß erschien. Den Schmp. des Pikrats des O-Acetylaneurins fanden wir hingegen so hoch wie von den englischen Autoren angegeben. N- und Cl-Analysen sprachen für das Vorliegen eines Dihydrats, die Acetylbestimmung versagte. Das noch nicht beschriebene Propionat des Aneurinchloridhydrochlorids erhielten wir in gutkristalliner Form vom Zersp. *216 bis 218,5°*, der bei der Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial wohl keine Depression ergab, doch stimmten N-, S- und Cl-Wert gut für die angenommene Formel. Um über den Sitz der Acylreste in beiden Estern eine sichere Aussage machen zu können, unterwarfen wir beide Ester der Sulfitspaltung nach *Williams*[7] parallel mit der Spaltung des Aneurins selbst. Aus allen 3 Verbindungen wurde ein und dasselbe saure Spaltstück, die 2-Methyl-4-aminopyrimidin-5-methylensulfosäure (II) erhalten. Das Vorliegen einer Acylgruppe am N dieses Molekülteils ist durch die Analyse ausgeschlossen. Das basische Spaltstück ist im Falle des O-Acetylaneurins das ölige 4-Methyl-5-acetoxyäthyl-thiazol (IIIb), im Falle des Propionsäureesters der ebenfalls ölige Propionsäureester des 4-Methyl-5-oxyäthylthiazols (IIIc). Dies wurde durch Mischprobe der aus den öligen Estern erhaltenen, sehr gut kristallisierenden Pikrate bewiesen. Die Vergleichssubstanzen erhielt man durch Acetylierung bzw. Propionylierung von aus Aneurin erhaltenem 4-Methyl-5-oxyäthylthiazol (IIIa) und anschließende Überführung der öligen Ester in die Pikrate. Damit ist

[4] *H. Birkhäuser*, Schweiz. med. Wschr. **69**, 648 (1939); **70**, 34 (1940).
[5] *R. Kuhn*, *Th. Wieland* und *H. Huebschmann*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **259**, 48 (1939).
[6] *F. Bergel* und *A. R. Todd*, J. chem. Soc. London **1938**, 27.
[7] *R. Williams*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 536 (1935).

bewiesen, daß die Salzacylierung auch an einem so komplizierten Molekül, wie dem Aneurin, zu einer selektiven Acylierung der Oxygruppe führt.

Im Hinblick auf manche geplante biochemische Fragestellung erschien es uns wichtig, als Modellsubstanzen die wichtige Aminosäure l-Tyrosin (Formel IVa), sowie ein einfaches Peptid derselben, das Glycyl-l-tyrosin (Formel Va), unserem Acetylierungsverfahren zu unterwerfen.

Während wir in der Literatur zunächst nur die Darstellung eines O,N-Diacetyl-l-tyrosins[8] und eines N-Acetyl-l-tyrosins[9] beschrieben fanden, erhielten wir infolge der Zeitumstände erst nach dem Abschluß dieser Arbeit Kenntnis, daß *Toennies* und Mitarbeiter[10] auch die Darstellung des *O-Acetyl-l-tyrosins*, und zwar in Form der freien Aminosäure, beschrieben haben. *Toennis* acetylierte in Gegenwart von in Eisessig gelöster, überschüssiger Perchlorsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und fällte nach der Zerstörung des Essigsäureanhydridüberschusses durch Wasser und Bindung der Perchlorsäure an Amylamin das freie O-Acetyl-l-tyrosin mit einem Gemisch von Aceton und Äther.

l-Tyrosin gab nach dem Umsatz mit Acetylchlorid in HCl-gesättigtem Eisessig das schön kristallisierende O-Acetyl-l-tyrosinhydrochlorid (IVb) vom Zersp. 222 bis 223° (unkorr.) und der Drehung $[\alpha]_D^{20°} = -11{,}0°$ in Wasser. Außer den N- und Cl-Werten bestätigte auch die Acetylbestimmung das Vorliegen der gesuchten Verbindung. Die wäßrige Lösung des Hydrochlorids reagierte deutlich sauer. Von *Toennies* wurde das unserem Präparat entsprechende Hydrochlorid nicht dargestellt. Aus den von *Toennies* gemachten Drehungsangaben für die Base in Salzsäure läßt sich ein etwas niedrigerer Drehwert des Hydrochlorids berechnen ($[M]_D^{20} = -20{,}5°$), als von uns gefunden wurde ($[M]_D^{20} = -28{,}5°$). Trotzdem ist an dem Vorliegen des O-Acetylderivats IVb nicht zu zweifeln. Das von *Behr* und *Clarke*[9] hergestellte N-Acetyltyrosin zeigt in n-HCl eine im Zahlenwert und Vorzeichen gänzlich verschiedene Drehung von $[M]_{546}^{22°} = +103°$. Ferner werden zwei auf das *freie* Phenolhydroxyl des Tyrosins ansprechende Farbreaktionen von IVb im Vergleich mit Tyrosin *nicht* gegeben: Es sind dies die *Folin*-Reaktion in der nach *Herriot*[11] modifizierten Ausführung bei pH 8 (positiver Ausfall bei pH 11 hingegen[11]), ferner die Reaktion mit $NaNO_2$ in verd. Essigsäure.

Die Acetylierung des *Glycyl-l-tyrosins* (Formel Va) wurde zunächst in ähnlicher Art wie beim Tyrosin versucht. Man erhielt in einer Ausbeute von über 80% das schön kristallisierte Hydrochlorid des *O-Acetyl-*

---

[8] *M. Bergmann* und *L. Zervas*, Biochem. Z. **203**, 280 (1928).

[9] *L. D. Behr* und *H. T. Clarke*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1630 (1932). — *V. du Vigneaud* und *C. E. Meyer*, J. biol. Chemistry **98**, 295 (1932).

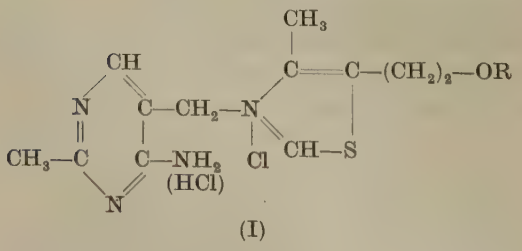
[10] *G. Toennies* und Mitarbeiter, J. biol. Chemistry **144**, 203 (1942).

[11] *R. M. Herriott*, J. gen. Physiol. **19**, 298 (1935).

*glycyl-tyrosins* vom Schmp. 206° (unkorr. u. Zers.) (Formel Vb). Die in Wasser viel leichter als das Ausgangsmaterial lösliche Verbindung zeigt einen Drehwert von $[\alpha]_D = +41{,}6°$ im gleichen Lösungsmittel und gibt die verlangten Analysenwerte für N, Cl und Acetyl. Für Modellzwecke untersuchten wir noch die Einwirkung von Acetylchlorid auf in flüssigem Schwefeldioxyd befindliches Glycyl-l-tyrosin. Dabei konnte das eben erwähnte Esterhydrochlorid sogar in noch etwas höherer Ausbeute erhalten werden. — Aus nicht ganz geklärten Ursachen entstand einmal bei einem solchen Ansatz ein Hydrochlorid vom tieferen Zersp. 195°, welches sich nach der Mischprobe als nicht ident mit dem eben beschriebenen Esterhydrochlorid erwies. Nach der positiven Eisenchloridreaktion und der gut stimmenden Analyse muß das Hydrochlorid des Glycyl-l-tyrosin-methylesters vorliegen (Formel Vc). Es ist also bei diesem Versuch Verseifung des Acetylrestes und Veresterung der Carboxylgruppe eingetreten. Wir vermuten auf Grund von Beobachtungen *Freudenbergs*[12], daß vielleicht bei der Umkristallisation aus Methanol-Äther nicht restlos entferntes Acetylchlorid die Veresterung des Carboxyls und Verseifung der O-Acetylgruppe katalysiert hat. — Zum Beweis für die Bindung der Acetylgruppe am Sauerstoff im O-Acetyl-glycyl-l-tyrosinhydrochlorid verseiften wir diese Verbindung mit Bariumhydroxyd unter Bedingungen, unter welchen keine N-Acetylgruppe verseift werden dürfte, zum Glycyl-l-tyrosin (Formel Va) zurück.

Die prinzipielle Verwendbarkeit unserer Arbeitsmethodik zur partiellen Acylierung von Hydroxylgruppen in verschiedenen Oxy- und Aminogruppen enthaltenden Verbindungen auch *peptidartiger* Natur scheint somit erwiesen. Wir möchten ferner annehmen, daß für präparative Zwecke unsere Methoden der O-Acetylierung von phenolischen Hydroxylen infolge ihrer einfachen und raschen Ausführbarkeit den Vorzug gegenüber der von *Toennies* angegebenen Arbeitsweise verdienen. Ob sie auch auf hochmolekulare und empfindliche Eiweißmoleküle sich übertragen läßt, sollen weitere Versuche erweisen.

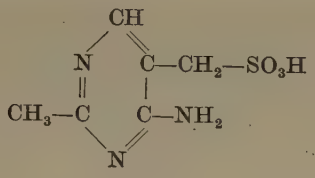
Formelübersicht.



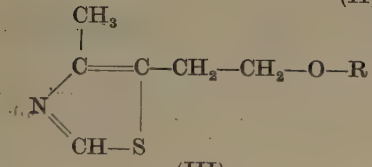

(I)

(Ia) R = H
(Ib) R = $CH_3CO$—
(Ic) R = $CH_3CH_2CO$—

[12] *K. Freudenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 162 (1941).

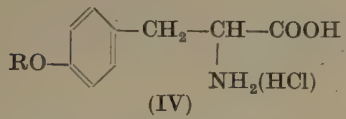


(II)



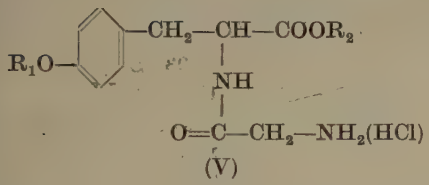
(IIIa) R = H
(IIIb) R = $CH_3CO$—
(IIIc) R = $CH_3CH_2CO$—

(III)



(IVa) R = H
(IVb) R = $CH_3CO$

(IV)



(Va) $R_1 = R_2 = H$
(Vb) $R_1 = CH_3CO$—, $R_2 = H$
(Vc) $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$—

(V)

## Experimenteller Teil.

*Acetylierung von Aneurinchlorid-hydrochlorid (Ia) in flüssigem Schwefeldioxyd mit Acetylchlorid.*

1,5 g Ia wurden in 25 ccm flüssigem $SO_2$ gelöst und mit 5 ccm Acetylchlorid versetzt. Es entstand eine milchige Trübung, die sich zuerst als Öl abschied, beim Umschütteln aber leicht in Lösung gebracht wurde. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Trockengelröhrchen verschlossen und in Eis-Kochsalz gestellt. Nach 16stündigem Stehen wurde das $SO_2$ durch Einstellen des Kolbens in warmes Wasser verdampft. Der Rückstand, ein weißer Kristallbrei, wurde noch 3mal mit zirka 50 ccm absol. Äther digeriert und im Wasserstrahlvak. bei 40° Badtemp. der Trockenrest hergestellt. Zersp. 231 bis 233°. Zur Entfernung von noch immer anhaftendem Acetylchlorid wurde auf der Nutsche bis zur Geruchlosigkeit mit absol. Äther gewaschen. Der Zersp. war gleich geblieben: 231 bis 233°. 1,65 g (= 97,5% Ausbeute) O-Acetyl-aneurin-chlorid-hydrochlorid (Ib).

Ib: $C_{14}H_{20}O_2N_4Cl_2S$ (379,3). Ber. C 44,33, H 5.32, N 14,7, Cl 18,69, S 8,46.

Monohydrat: $C_{14}H_{20}O_2N_4Cl_2S \cdot H_2O$ (397,3). Ber. C 42,32, H 5,58, N 14,10, Cl 17,85, S 8,08.

*Dihydrat*: $C_{14}H_{20}O_2N_4Cl_2S \cdot 2\,H_2O$ (415,3). Ber. C 40,49, H 5,83, N 13,49, Cl 17,07, S 7,74.
Gef. C 40,91, H 5,84, N 13,10, 13,08, Cl 16,98, S 7,32.

*Pikrat.* Zur Vermeidung einer Umesterung durch Säurespuren aus etwa noch vorhandenem Säurechlorid wurden 54 mg (Ib) in der Kälte in 10 ccm abs. Alkohol gelöst und langsam 0,75 ccm 10%ige alkohol. Pikrinsäurelösung eingetropft, mit dem gleichen Volum Äther versetzt und in Kältemischung gestellt. Die mit Äther gewaschenen und bei 100°/1 mm getrockneten Kristalle zeigten einen Schmp. von 162 bis 165° (Literatur 176° [6]). Aus heißem Alkohol umkristallisiert: Tafeln, 35 mg, Schmp. 174 bis 177°.

*Propionylierung von Aneurinchlorid-hydrochlorid (Ia) in flüssigem Schwefeldioxyd mit Propionylchlorid.*

Wie im vorigen Versuch wurden 1,5 g (Ia) in 25 ccm flüssigem $SO_2$ mit 5 ccm Propionylchlorid umgesetzt und aufgearbeitet. Der Trockenrest enthielt noch beträchtliche Mengen Säurechlorid. Zersp. 199 bis 202°. Nach 5maligem Digerieren auf der Nutsche mit abs. Äther hatte sich der Zersp. etwas erhöht: 202 bis 205°. 1,67 g (Ic) (= 98,5% Ausbeute). — Zur Analyse wurden 1,45 g (Ic) in 30 ccm abs. Alkohol unter mäßiger Erwärmung gelöst, im Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt, mit Äther nachgefällt und über Nacht in Eis gestellt: 1,002 g Kristallisat, bei 100°/1 mm getrocknet. Zersp. 216 bis 218,5°.

Aus der Mutterlauge konnte durch weiteres Einengen und Ätherzugabe noch 111 mg (Ic) erhalten werden. Zersp. 216 bis 217,5°.

(Ic): $C_{15}H_{22}O_2N_4Cl_2S$ (393,3). Ber. N 14,24, Cl 18,03, S 8,15.
Gef. N 14,07, Cl 18,15, S 7,99.

*Pikrat.* Wie beim Acetat wurden 55 mg (Ic) in 5 ccm abs. Alkohol gelöst (kalt) und 0,75 ccm 10%ige alkohol. Pikrinsäure (2,2 Mol) eingetropft und angeimpft. Zur Kristallisation wurde in Eis gestellt. Die abgesaugten, mit Alkohol-Äther gewaschenen, bei 100°/1 mm getrockneten Kristalle zeigten einen Schmp. von 163 bis 166°. Dieser erhöhte sich durch Umkristallisieren aus abs. Alkohol auf 168 bis 169° (53 mg).

*Sulfitspaltung des Aneurins nach Williams*[7].

0,5 g (Ia) wurden in 7,5 ccm einer Natriumsulfit-Schwefeldioxyd-Lösung gelöst. (Diese bestand aus einer 14%igen Natriumsulfitlösung, in die $SO_2$ eingeleitet wurde, bis ein pH von 4,8 bis 5,2 erreicht war.) Über Nacht hatten sich Kristalle abgeschieden, die sich im Laufe von 5 Tagen noch etwas vermehrten. Nun wurde abgesaugt und mit Wasser 3mal gewaschen. Der Niederschlag wurde noch mit Alkohol und Äther vom anhaftenden Wasser möglichst befreit und einige Tage über Schwefelsäure im Vak. getrocknet. 0,275 g (= 91,7% Ausbeute) 2-Methyl-4-amino-pyrimidin-5-methylen-sulfonsäure $C_6H_9O_3N_3S$ (II) (im folgenden „saures Spaltstück" genannt).

Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt (zirka 20 ccm), im Scheidetrichter mit 25 ccm Chloroform unterschichtet und unter Umschütteln mit Soda gesättigt. Die wäßr. Phase wurde noch 4mal mit 25 ccm Chloroform erschöpft. Der Trockenrückstand bestand aus zirka 0,25 g eines bräunlichen Öles, das den typischen Aneuringeruch zeigte. Dieses Öl wurde mit Chloroform in ein Kugelrohr gespült und nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei 0,5 mm und 110 bis 120° Luftbadtemp. überdestilliert. Das erhaltene 4-Methyl-5-äthoxy-thiazol (IIIa) (im folgenden „basisches Spaltstück" genannt) stellte 0,189 g (= 89,1% Ausbeute) eines farblosen Öles dar.

*Pikrat* des basischen Spaltstückes. Die so erhaltene Base (IIIa) (0,189 g) wurde in 1,5 ccm abs. Alkohol mit 0,35 g (= 1,1 Mol) Pikrinsäure in 2,2 ccm

abs. Alkohol versetzt. Der sofort entstandene Kristallbrei wurde nach Zusatz von weiteren 5 ccm Alkohol bis zur Lösung erwärmt. Das Pikrat kristallisierte beim Abkühlen in gelben Nadeln aus. Nach Waschen mit Alkohol und Äther wurden 0,392 g (= 81% d. Th.) bei 100°/1 mm getrockneter Kristalle erhalten. Schmp. 162,5 bis 165° (langsam absinkendes Gleichgewicht), Literatur 163 bis 164° [13].

*Acetylierung von (IIIa) zum 4-Methyl-5-acetoxyäthyl-thiazol (IIIb).*

308 mg des basischen Spaltstückes wurden in einem Kugelrohr mit 1 ccm Pyridin und 1 ccm Essiganhydrid über Nacht belassen. Nach 1stündigem Erhitzen im Wasserbad wurde der Trockenrest bei 20 mm hergestellt und dieser 3mal mit zirka 1,5 ccm abs. Alkohol im Vak. abgedampft. Das erhaltene Öl wurde bei 1 mm und 100 bis 110° Badtemp. überdestilliert. Es resultierten 352 mg (= 87,8% Ausbeute) des Acetylderivats IIIb), das ebenfalls ein farbloses Öl darstellt.

*Pikrat.* Das in 2 ccm abs. Alkohol gelöste Acetat (IIIb) wurde mit 0,5 g (= 1,1 Mol) Pikrinsäure in 3,1 ccm abs. Alkohol versetzt. Der erhaltene Kristallbrei wurde mit 7,5 ccm abs. Alkohol bis zur Lösung erhitzt. Beim langsamen Erkalten fiel das Pikrat in langen gelben Nadeln aus. Nach Kühlung wurden an mit Alkohol und Äther gewaschenem und bei 100°/1 mm getrocknetem Pikrat 689 mg (= 87,2% d. Th.) erhalten. Schmp. 131 bis 133° (Gleichgewicht), Literatur 131° [13].

*Darstellung des Propionsäureesters (IIIc) des basischen Spaltstückes.*

Analog der Acetylierung wurden aus 252 mg „basischem Spaltstück" (IIIa) mit Pyridin und Propionsäureanhydrid in gleicher Weise 346 mg des Propionats als farbloses, bei 110 bis 120° Luftbadtemp. und 1,5 mm destillierendes Öl erhalten (97% d. Th.).

*Pikrat.* Nach Versetzen mit 460 mg Pikrinsäure in insgesamt 13,5 ccm Alkohol kristallisierten beim Abkühlen 663 mg (= 87% Ausbeute) des gelben, nadelförmigen Pikrats vom Schmp. 137 bis 139° (Gleichgewicht) aus.

*Sulfitspaltung von O-Acetyl-aneurinchlorid-hydrochlorid (Ib).*

504 mg (Ib) wurden in 7,5 ccm Sulfit-$SO_2$-Lösung (wie bei der Spaltung von Aneurin) gelöst (Opaleszenz). Die über Nacht ausgefallenen Kristalldrusen wurden nach 4tägigem Stehen bei Zimmertemp. abgesaugt, gewaschen und getrocknet: 238 mg des sauren Spaltstückes (II) (= 89,5% Ausbeute). Zur Analyse wurden 101 mg (II) in 7,5 ccm siedendem Wasser gelöst und filtriert. Beim Abkühlen fiel die Sulfonsäure in feinen Nadeln wieder aus. Das Kristallisat wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 100°/1 mm getrocknet: 66 mg.

(II): $C_6H_9N_3SO_3$ (203,22). Ber. N 20,68, S 15,78.
Gef. N 19,87, S 15,03.

N-Acetylsulfonsäure: $C_8H_{11}N_3SO_4$ (245,26). Ber. N 17,15, S 13,10.

*Isolierung* des basischen Spaltstückes von (Ib). Filtrat und Waschwässer wurden im Scheidetrichter mit 25 ccm Chloroform unterschichtet, die wäßr. Phase mit Soda gesättigt und noch 3mal mit Chloroform extrahiert.

[13] *H. Andersag* und *K. Westphal*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2043 (1937).

Der ölige Trockenrest der vereinigten, getrockneten Chloroformextrakte wurde bei 0,5 mm und 90 bis 100° Luftbad im Kugelrohr destilliert. 198 mg Base (= 81% Ausbeute, berechnet auf das acetylierte basische Spaltstück IIIb).

*Pikrat.* 198 mg wurden in 2 ccm abs. Alkohol gelöst und mit 1,1 Mol Pikrinsäure (2,7 ccm 10%ige alkohol. Lösung) versetzt. Der entstandene Kristallbrei wurde durch Zusatz von 2 ccm Alkohol und Erwärmen in Lösung gebracht. Beim Erkalten kristallisierte das Pikrat in großen, dunkelgelben Nadeln aus. 443 mg (= 86% Ausbeute). Schmp. 131 bis 133° (Gleichgewicht).

Mischschmp. mit 4-Methyl-5-acetoxyäthyl-thiazol-pikrat (IIIb-Pikrat) (Schmp. 131 bis 133°) ergab keine Depression, mit dem 4-Methyl-5-oxyäthyl-thiazol-pikrat (IIIa-Pikrat) (Schmp. 162,5 bis 165°) jedoch ein Schmelzintervall von 119 bis 157°.

IIIb-Pikrat: $C_8H_{11}O_2NS \cdot C_6H_3O_7N_3 = C_{14}H_{14}O_9N_4S$. Ber. N 13,52, S 7,74.
Gef. N 13,51, S 7,62.

*Sulfitspaltung von O-Propionyl-aneurinchlorid-hydrochlorid (Ic).*

508 mg (Ic) wurden wie (Ib) mit 7,5 ccm Sulfit-$SO_2$-Lösung gespalten. Es wurden 241 mg des sauren Spaltstückes II erhalten (= 91,5% Ausbeute). Zur Analyse wurde aus heißem Wasser umkristallisiert.

II: $C_6H_9N_3SO_3$ (203,22). Ber. N 20,68, S 15,78.
Gef. N 19,20, S 15,09.

N-Propionyl-sulfonsäure: $C_9H_{13}N_3SO_4$ (259,29). Ber. N 15,62, S 12,37.

Die Isolierung des basischen Spaltstückes erfolgte wie beim Acetylderivat. Der ölige Trockenrest der Chloroformextraktion ergab 220 mg (86% d. Th.) eines bei 95 bis 105° Luftbadtemp. und 0,5 mm übergehenden Öles.

*Pikrat.* Das oben erhaltene Öl wurde in 2,5 ccm abs. Alkohol gelöst, mit 2,75 ccm 10%iger Pikrinsäure in Alkohol (1,1 Mol) versetzt und nach Zusatz von noch etwas Alkohol bis zur Lösung erhitzt. Beim Erkalten kristallisierte das Pikrat in feinen, gelben Nadeln. 410 mg (= 87% Ausbeute). Schmp. 133 bis 136°. Der Mischschmp. mit dem Pikrat des Propionylderivats (IIIc) ergab keine Depression, wohl aber mit dem 4-Methyl-5-oxyäthyl-thiazol-pikrat (IIIa-Pikrat) (Schmp. 162,5 bis 165°) ein Schmelzintervall von 120 bis 153°.

IIIc-Pikrat: $C_9H_{13}O_2NS \cdot C_6H_3O_7N_3 = C_{15}H_{16}O_9N_4S$. Ber. N 13,08, S 7,48.
Gef. N 12,85, S 7,37.

*O-Essigsäureester des l-Tyrosinhydrochlorids (IVb).*

1,00 g l-Tyrosin *(Schuchardt)* wurden in 4,0 ccm HCl-gesättigtem Eisessig und 3,0 ccm Acetylchlorid versetzt über Nacht belassen. Nach Zusatz von 10 ccm HCl-Eisessig und 4,0 ccm Acetylchlorid wurde unter Verschluß kurz auf zirka 80° erwärmt und dann noch 1 Std. stehen gelassen. Nach Kühlen mit Eis-Kochsalz wurde das kristalline Reaktionsprodukt abgesogen, mit Äther gewaschen und getrocknet. 1,22 g Rohprodukt (= 85% d. Th.), Zersp. = 214 bis 216° (Metallblock). Durch Umlösen aus Methanol-Äther wurden 0,81 g vom Zersp 222 bis 223° erhalten. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser mit stark kongosaurer Reaktion, recht leicht löslich auch in Methanol und Äthanol, schwer hingegen in Aceton und Äther. Die

Drehung wurde zu $[\alpha]_D^{20} = -11{,}0°$, $[M]_D^{20} = -28{,}5°$ (0,2864 g ad 2,22 ccm Wasser, $c = 12{,}9$; $\alpha_D = -1{,}42°$) bestimmt.

$C_{11}H_{14}O_4NCl$ (259,69). Ber. N 5,39, Cl 13,65, $CH_3CO$ 16,57.
Gef. N 5,28, Cl 14,05, $CH_3CO$ 16,00.

*Reaktion mit Nitritlösung.* 1 bis 2 mg Sbst. wurden in 1,5 ccm 5%iger Essigsäure gelöst und mit 0,3 ccm $^1/_2$%iger Nitritlösung versetzt. Auch nach 2tägigem Stehen und auf Zusatz eines Tropfens verd. HCl trat nur eine ganz schwache Gelbfärbung auf, während Tyrosin unter den gleichen Bedingungen schon nach längstens 1 Std. eine starke rotgelbe Farbe zeigt.

*Folin-Reaktion* bei pH 8 und 11[11]. Je 1 ccm einer Lösung von O-Acetyltyrosin bzw. Tyrosin (entsprechend je 1 mg freien Tyrosins) wurden mit 1 ccm Wasser, 0,5 ccm verd. *Folin*-Reagens (1 : 3) und 0,5 ccm Phosphatpuffer (60 ccm 0,5 m $Na_2HPO_4$ + 34 ccm 1 n-KOH + 6 ccm Wasser) versetzt. Im Fall des Tyrosins trat sofort intensive Blaufärbung ein, während das O-Acetyltyrosin nur einen schwach blaugrünen Stich zeigte, der innerhalb von 48 Stdn. in hellblau überging.

Bei der „pH 11-Methode" wurde statt des einen ccm Wassers 0,5 ccm 0,1 n-NaOH und nach 5 Min. 0,5 ccm 0,1 n-HCl zugesetzt und erst dann wie oben das Reagens und die Pufferlösung. Sowohl Tyrosin als auch O-Acetyltyrosin zeigten sofort intensive Blaufärbung gleicher Intensität.

*O-Essigsäureester des Glycyl-l-tyrosinhydrochlorids (Vb).*

a) Darstellung mit Acetylchlorid in HCl-gesättigtem Eisessig: 1,19 g Glycyl-l-tyrosin *(Schuchardt)* (Va) $[\alpha]_D = +51{,}9°$ (Wasser) wurden mit 7,2 ccm HCl-gesättigtem Eisessig und 4 ccm Acetylchlorid über Nacht bei Zimmertemp. belassen. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz, in welchem nie völlige Lösung beobachtet wurde, bei 40° im Vak. von 20 mm verdampft. Der Trockenrückstand wurde aus Methanol-Äther umgelöst, die isolierte Kristallisation mit Aceton-Äther gewaschen und bei 1 mm und 100° zur Analyse getrocknet. Man erhielt 912 mg vom Schmp. 205 bis 206° und der Drehung $[\alpha]_D^{20} = +41{,}6°$ (0,1058 g ad 10 ccm Wasser, $\alpha_D = +0{,}44°$). Die ionogenes Chlor enthaltende Verbindung gibt nicht wie das Ausgangsmaterial in mit Wasser verd. Essigsäure und $^1/_2$%igem Natriumnitrit eine Orangefärbung. Sie ist leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion und zeigt keine Reaktion mit $FeCl_3$.

$C_{13}H_{17}O_5N_2Cl$. Ber. C 49,29, H 5,41, N 8,84, Cl 11,19, $CH_3CO$ 13,59.
Gef. C 49,29, H 5,25, N 8,63, Cl 11,15, $CH_3CO$ 13,04.

In besserer Ausbeute (83% d. Th.) wurde die Verbindung wie folgt erhalten: 504 mg Glycyltyrosin (Va) wurden in 1,5 ccm Eisessig gelöst und unter schwacher Kühlung auf 20° die Mischung von 3 ccm Acetylchlorid und 3 ccm HCl-gesättigtem Eisessig zugegeben, wobei vorübergehend ein Niederschlag auftritt. Nach 1stündigem Stehen bei Zimmertemp. erfolgte auf Impfen Kristallisation, die durch Zugabe von 60 ccm Äther vermehrt wurde. Das mit Äther gewaschene Kristallisat wurde im Vak. über KOH getrocknet und wog 560 mg. Zersp. wie bei obigem Versuch.

b) Darstellung des O-Essigesters des Glycyl-l-tyrosinhydrochlorids (Vb) in flüssigem $SO_2$ mit Acetylchlorid: 500 mg Glycyltyrosin (Va) (entsprechend 442 mg wasserfreiem Material) wurden in 10 ccm flüssigem $SO_2$ eingetragen und 1,5 ccm Acetylchlorid zugesetzt. Nach 12stündigem Stehen im Kälte-

gemisch war Lösung eingetreten. Man versetzte mit abs. Äther und brachte im Vak. bei 50° zur Trockene. Nach Digerieren des erneut in Äther aufgenommenen Rückstandes unter Acetonzugabe erfolgte Kristallisation. Man wusch das isolierte Reaktionsprodukt mit Äther und erhielt 570 mg vom Zersp. 200°, ident nach der Mischprobe mit dem bei 205 bis 206° sich zersetzenden oben erwähnten Analysenprodukt. Ausbeute bezogen auf wasserfreies (Va) 97% d. Th.

*Glycyl-l-Tyrosin-methylester-hydrochlorid (Vc).*

Diese Verbindung resultierte bei einem wie oben angesetzten, aber anders aufgearbeiteten Versuch. Der bei 50° und 20 mm hergestellte Eindampfrest wurde durch Digerieren mit Methanol-Äther schwierig zur Kristallisation gebracht; um diese aber zu vereinheitlichen, wurde nochmals im Vak. zur Trockene verdampft. Der nun spontan kristallisierende Sirup wurde aus Methanol-Äther umgelöst. Man erhielt 513 mg feine Nadeln, die S-frei, aber N- und Cl-haltig waren. Zersp. 194 bis 195°. Die Mischprobe mit oben erwähntem Analysenprodukt (Zersp. 205 bis 206°) zeigte eine deutliche Depression auf 179 bis 181°. Zur Analyse wurde nochmals aus Methanol-Äther umgelöst (Zersp. 196°). Die in Wasser mit schwach kongosaurer Reaktion leicht lösliche Verbindung zeigt zum Unterschied von oben erwähntem Derivat eine schmutzig-blauviolette $FeCl_3$-Reaktion. Glycyl-l-tyrosin selbst gibt einen olivbraunen Farbton. Nach diesen Reaktionen, Eigenschaften und der Analyse ist das Vorliegen von Glycyl-l-tyrosin-methylester-hydrochlorid (Vc) anzunehmen.

$C_{12}H_{17}O_4N_2Cl$ (288,73). Ber. N 9,70, Cl 12,28. Gef. N 9,37, Cl 11,97.

*Schonende Rückverseifung des O-Acetyl-glycyl-l-tyrosins (Vb) zum Glycyl-l-tyrosin (Va).*

317 mg O-Acetylglycyl-l-tyrosinhydrochlorid (Vb) wurden mit der zur Neutralisation von 4 alkalibindenden Gruppen (Phenolhydroxyl, Essigsäure, Carboxyl und Chlorwasserstoffsäure) äquival. Menge Barytlauge 5 Min. auf dem Wasserbad im Stickstoffstrom erhitzt und in der klaren Lösung die Bariumionen mit der äquival. Menge Schwefelsäure und die Chlorionen mit der berechneten Menge Silberazetat in der Wärme gefällt. Man filtrierte den Salzniederschlag über Kohle und dampfte das Filtrat zur Trockene ein (217 mg). Zur Kristallisation wurde in wenigen Tropfen heißen Wassers gelöst und mit Alkohol gefällt. Der isolierte Niederschlag wurde bei 100° und 20 mm getrocknet: 143 mg. $[\alpha]_D^{20} = +48{,}6°$ (0,1071 ad 10 ccm Wasser, $\alpha_D = +0{,}52°$).

In gleicher Weise wurde das käufliche Glycyl-l-tyrosin (Va) aus Alkohol-Wasser umgelöst und getrocknet, um ein Kristallisat gleichen Kristallwassergehaltes zu erhalten. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sowie die Mischprobe zeigten dieselben Erscheinungen (Metallblock sint. 162 bis 165°, 258 bis 260° u. Zers.).

# Die Dissoziation von Permanganation durch lokale Energiezufuhr.

Von

**W. Rieder, E. Broda** und **J. Erber.**

Aus dem II. Physikalischen Institut und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 7 Abbildungen.

*(Eingelangt am 27. Dez. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jan. 1950.)*

## Einleitung.

Ganz allgemein sind die Energietönungen bei Kernreaktionen den Energietönungen bei chemischen Reaktionen um mehrere Größenordnungen überlegen. Die korpuskulare oder Quantenstrahlung, durch die die Energie zunächst abgeführt wird, bewirken in der Umgebung des Ortes der Kernreaktion chemische Veränderungen. Die Energiemengen, die individuelle Moleküle der Umgebung im Verlauf der Bremsung und Absorption der Strahlen empfangen, sind ähnlich wie bei röntgenphotochemischen Reaktionen zwar sehr groß, aber schlecht definiert. Die experimentell bestimmten Umsätze stellen daher nur grobe Mittelwerte der Reaktionsmöglichkeiten dar, die bei Energiezufuhr verschiedenen Ausmaßes auftreten. Ihre Untersuchung bildet den Gegenstand der Strahlungschemie[1].

Man kann jedoch grundsätzlich einzelnen Molekülen in besser definierter Weise einen hohen Energiebetrag zuführen, wenn man sich auf die Betrachtung der Moleküle beschränkt, in denen ein Atom einer Kernreaktion unterworfen wird. Umwandlungen der Nachbarmoleküle werden also außer acht gelassen. Allerdings sind die Umsätze bei Verwendung der üblichen Quellen von Geschossen, die Kernreaktionen bewirken, im Gegensatz zur Strahlungschemie bescheiden. Z. B. emittiert ein Curie eines Radioelements (also die Menge, die mit einem Gramm Radium im radioaktiven Gleichgewicht steht) $3{,}7 \times 10^{10}$ Teilchen pro

[1] Siehe *F. S. Dainton*, Ann. Repts. chem. Soc. **45**, 1 (1948).

Sekunde. Es werden also in einer Stunde nur $\sim 1{,}3 \times 10^{14}$ Atome, das heißt $\sim 2 \times 10^{-10}$ Mole des kernreagierenden Stoffes umgesetzt. Dagegen entstehen z. B. bei der Bremsung jedes einzelnen $\alpha$-Strahles aus Polonium etwa 150000 Ionenpaare. Wenn man annimmt, daß die Umsätze, die den Gegenstand der Strahlungschemie bilden, etwa von der Größenordnung der Ionenzahlen sind, so belaufen sie sich schon auf $\sim 3 \times 10^{-5}$ Mole/Curie $\times$ Stunde.

Obwohl also die Umsätze der kernreagierenden Stoffe nur den $\sim 10^5$ten Teil der Umsätze in der Umgebung ausmachen, lassen sie sich doch leicht verfolgen, wenn nur Kernreaktionen betrachtet werden, bei denen sich radioaktive Kerne bilden. Man erkennt dann die Art der chemischen Reaktion durch die experimentelle Feststellung, in welcher chemischen Form sich das durch die Kernreaktion gebildete Radioelement befindet. Die Atome in den Nachbarmolekülen, die strahlungschemisch zersetzt worden sind, sind natürlich nicht radioaktiv und stören daher die Untersuchung nicht.

Eine Kernreaktion, die zu interessanten chemischen Umsetzungen des betroffenen Moleküls führt, ist der Einfang von Neutronen durch Mangan im $MnO_4^-$-Ion mit nachfolgender Emission von $\gamma$-Strahlen. Das Mangan, das nur aus dem einzigen stabilen Isotop mit der Masse 55 besteht, geht dabei in das Isotop $^{56}_{25}$Mn über, das mit der Halbwertszeit 156 Minuten $\beta$-aktiv ist. Die innere Anregungsenergie, die das Ion durch die Kernreaktion erhält und die für chemische Umsetzungen verfügbar ist, ist von der Größenordnung 1000 kcal[2, 3, 4].

Es zeigt sich zunächst qualitativ, daß mindestens der Großteil der $Mn^{VII}$-Atome, die ein Neutron absorbieren, dabei zu $Mn^{IV}$ reduziert wird[5]. Dieses Ergebnis wird sowohl bei Bestrahlung von gelöstem Ion als auch beim Auflösen bestrahlter Kristalle erhalten. Der Hauptteil des Radiomangans (Mn*) kann dann einfach durch Filtration des in der Lösung hochdispers verteilten $Mn^*O_2$ abgeschieden werden. Die auf diese Weise ermöglichte Trennung der Hauptmenge des Radiomangans von der Hauptmenge des inaktiven Mangans ist für manche praktischen Zwecke bedeutsam[6, 7]. Der Effekt einer derartigen Trennung ist allgemein als *Szilard-Chalmers*-Effekt bekannt[8, 9, 10].

---

[2] *W. F. Libby*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1930 (1940).
[3] *W. Rieder*, Dissertation, Wien (1949).
[4] *W. Rieder*, Acta Phys. Austr., im Druck.
[5] *E. Amaldi, O. d'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti* und *E. Segrè*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **149**, 522 (1935).
[6] *J. Rotblat* (1943), unveröffentlicht.
[7] *E. Broda*, J. Chim. physique **45**, 193 (1949).
[8] *L. Szilard* und *T. A. Chalmers*, Nature (London) **134**, 462 (1934).
[9] Siehe *K. Starke*, Physik. Z. **42**, 184 (1941).
[10] Siehe *E. Broda*, Österr. Chemiker-Ztg., **51**, 32 (1950).

*Libby* hat gezeigt[2], daß die Ausbeute der Bildung von $Mn^*O_2$ von der chemischen Zusammensetzung der Lösung, das heißt von der Anwesenheit gewisser Lösungsgenossen abhängt. Es bleibt nämlich ein je nach den Umständen wechselnder Bruchteil des Mn* in VII-wertiger Form, das heißt in Form von gelöstem $Mn^*O_4^-$ zurück. Dieser Bruchteil wird als „Retention" bezeichnet. Die Retention kann nicht durch einen nachträglichen Austausch von Mn* zwischen $MnO_2$ und $MnO_4^-$ erklärt werden, da dieser sehr langsam erfolgt[11]. Man muß im Gegenteil annehmen, daß die durch den Neutroneneinfang ausgelöste Reaktionskette manchmal mit der Bildung von $Mn^{*VII}$ und manchmal mit der Bildung von $Mn^{*IV}$ endet. Nach *Libby* wird nun über die schließliche Wertigkeit des individuellen Mn*-Atoms nicht in der Primärreaktion des durch die Kernreaktion hochangeregten Ions entschieden. Dabei kann zweckmäßig unter der Primärreaktion die Verteilung der Masse, Ladung und Energie über die Bruchstücke des $Mn^*O_4^-$-Ions verstanden werden. Sie läuft ab, bevor die Bruchstücke mit benachbarten Atomen in Wechselwirkung treten können. Diese Primärreaktion ist definitionsgemäß davon unabhängig, ob z. B. gelöstes oder festes Permanganat bestrahlt wird.

Nach *Libby* soll die Primärreaktion stets in der Abdissoziation eines oder mehrerer Sauerstoffionen ohne Wertigkeitsänderung des Mn* bestehen. Es handelt sich um eine durch Energiezufuhr ermöglichte Abart einer elektrolytischen Dissoziation. Es entsteht dabei eines der Ionen

$$Mn^*O_3^+, \quad Mn^*O_2^{3+}, \quad Mn^*O^{5+}, \quad Mn^{*7+}.$$

Der Einfachheit halber soll sich die folgende Diskussion auf das erstangeführte Kation, also auf die Dissoziation gemäß

$$Mn^*O_4^- = Mn^*O_3^+ + O^{--} \qquad (1)$$

beziehen. Die Anregungsenergie des dissoziierenden Anions muß nun in der Weise auf die beiden Bruchstücke verteilt werden, daß der Impuls erhalten bleibt, das heißt im umgekehrten Verhältnis der Massen. So erhält das Ion $Mn^*O_3^+$ höchstens (das heißt wenn die gesamte Anregungsenergie auf translatorische Energie verwendet wird und keine Schwingungsenergie zurückbleibt) 13% der Anregungsenergie als kinetische Energie. Diese Energie geht schnell in Stößen mit Lösungsmittelmolekülen verloren. Schließlich muß sich das Kation, das ja instabil ist, durch irgendeine chemische Reaktion chemisch stabilisieren.

Die Stabilisierung erfolgt nach *Libby* vorwiegend „thermisch" nach praktisch vollständigem Verlust der über die thermische Energie hinausgehenden kinetischen Energie. „Aktivierte" Reaktionen, also Reaktionen von Bruchstücken, die mehr als thermische kinetische Energie tragen, treten offenbar zurück. Es zeigt sich nämlich, daß geeignete Zusätze

[11] *M. J. Polissar*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1372 (1936).

zur Lösung noch in großer Verdünnung die Art der Stabilisierungsreaktionen beeinflussen; in solchen Lösungen ist aber die Wahrscheinlichkeit der Begegnung eines noch immer Überschußenergie besitzenden Bruchstücks mit einem Molekül des Zusatzes gering.

Als stabilisierende Reaktion („Sekundärreaktion") faßt *Libby* einerseits die Oxydation von Wasser

$$Mn^*O_3^+ + H_2O = Mn^*O_2 + {}^1/_2\,H_2O + {}^3/_4\,O_2 + H^+ \qquad (2)$$

ins Auge. Schon das beständigere $MnO_4^-$ ist ja in wäßriger Lösung nur metastabil. Anderseits soll eine durch vorhergehende Hydratisierung des $O^{--}$-Ions modifizierte Umkehrung der Primärreaktion (1)

$$Mn^*O_3^+ + OH^- = Mn^*O_4^- + H^+ \qquad (3)$$

erfolgen. Diese Reaktion wird durch die elektrische Anziehung der Reaktionspartner gefördert. Die Tatsache, daß in neutraler verdünnter Lösung der Großteil der Aktivität bei der $MnO_2$-Fraktion bleibt, zeigt dann, daß unter diesen Umständen (2) über (3) überwiegt. Unter anderen Umständen allerdings, nämlich in alkalischer Lösung, scheint nach *Libby* (3) vorzuherrschen. Gerade dieser Umstand ist es, der *Libby* zu der Annahme bewogen hat, daß die Reduktion erst sekundär erfolgt. Enthielte nämlich schon das Primärprodukt reduziertes Mn*, dann wäre nicht verständlich, wie man die Aktivität bei geeigneter chemischer Zusammensetzung des Mediums (nämlich z. B. in Anwesenheit von $OH^-$) letzten Endes doch in der $Mn^{VII}$-Stufe vorfinden könnte. Das Primärbruchstück soll also $Mn^{*VII}$ enthalten. Da es aber anderseits durch Reaktionsfähigkeit mit Wasser ausgezeichnet ist, muß es eine von $Mn^*O_4^-$ abweichende Zusammensetzung haben. Die einzigen Bruchstücke, die diesen Forderungen gerecht werden, sind aber die oben aufgezählten Kationen. Es ist bemerkenswert, daß *Abel*[12] auf Grund ganz anderer Überlegungen unabhängig zur Annahme von Kationen als Zwischenstufen der chemischen Zersetzung von Permanganat kommt.

Im folgenden soll nun die „Sekundärreaktionshypothese" weiter experimentell nachgeprüft und vom chemisch-thermodynamischen Standpunkt diskutiert werden.

## Experimentelle Vorgangsweise.

$KMnO_4$-Lösung (meistens 65 ccm 3,5%iger Lösung) wurde durch eine Radium-Beryllium-Neutronenquelle (200 Millicuries) einige Stdn. lang bestrahlt. Die Neutronen werden in der Lösung und auch durch Wasser in einem die Lösung umgebenden Behälter verlangsamt, so daß die Wirkung anderer als langsamer Neutronen vernachlässigt werden kann. Sodann wird die Lösung unter Zusatz von $MnO_2$ als Träger (im Normalfall 1,25 g) durch Blaubandfilter filtriert (übrigens ist G 4-Glasfilter ebenso wirkungsvoll).

[12] *E. Abel*, Mh. Chem. 80, 455 (1949).

Das $MnO_2$ bleibt im Filter. Um an den Glasflächen des Bestrahlungsgefäßes haftendes $Mn^*O_2$ nicht zu verlieren, werden sie mit HCl gewaschen. Diese Waschlösung wird alkalisch gemacht, dann wird $H_2O_2$ zugesetzt und das so gewonnene $MnO_2$ zum Niederschlag hinzugefügt. Der Niederschlag samt dem Filter wird verascht und geglüht (wobei er annähernd in $Mn_2O_3$ übergeht) und unter dem *Geiger-Müller*-Zählrohr mit Verstärker auf seine Aktivität geprüft. Anderseits wird das $Mn^{VII}$ des Filtrats ebenfalls, und zwar durch Reduktion mit $H_2O_2$ in schwach saurer Lösung und anschließenden NaOH-Zusatz in $MnO_2$ übergeführt, ebenfalls geglüht und mit dem Zählrohr gemessen. Wenn $Ca(MnO_4)_2$ statt $KMnO_4$ verwendet wurde, mußte der Niederschlag des $MnO_2$ mit durch Ammonazetat abgestumpfter Essigsäure nachgewaschen werden, um eine Verunreinigung durch das in alkalischer Lösung ausfallende $CaCO_3$ zu verhindern.

Die Schichtdicke des geglühten $MnO_2$ war in der Regel etwa 0,4 g pro Quadratzentimeter, was ungefähr der Halbwertsdicke für Selbstabsorption der $\beta$-Strahlen des $^{56}Mn$ entspricht. Die als Träger des $Mn^*O_2$ verwendete Menge $MnO_2$ war stets so bemessen, daß die Gewichte der beiden Manganoxydpräparate aus Niederschlag und Filtrat (nahezu) gleich waren. Infolgedessen unterschied sich auch die Selbstabsorption der $\beta$-Strahlen aus den beiden Präparaten nur unwesentlich. Nötigenfalls konnte mit Hilfe einer Eichkurve eine geringe Korrektur angebracht werden.

Besondere Versuche zeigten, daß die Wirksamkeit der Filtration von der Menge $MnO_2$, die während der Bestrahlung in der Lösung suspendiert oder die nach der Bestrahlung als Träger zugesetzt wurde, unabhängig war[3, 14]. In jedem Falle wurde das hochdisperse $Mn^*O_2$ mit Sicherheit vollständig durch das Filter zurückgehalten[4, 13, 14]. Nur stark saure oder stark alkalische Lösungen oder mit Phosphat der Konzentration $> 10^{-3}$ m gepufferte Lösungen bilden Ausnahmen[13, 14].

Die Retention ergibt sich einfach als $100\,L/(N + L)\%$, wenn $N$ und $L$ die Aktivitäten der Präparate aus Niederschlag und Lösung bezeichnen. Selbstverständlich müssen $N$ und $L$ wegen des Abklingens der Aktivität auf den gleichen, aber willkürlich wählbaren Zeitpunkt bezogen werden.

## Abhängigkeit der Retention von der Anregungsenergie.

Wenn man mit schnellen statt mit langsamen Neutronen arbeitet, kann man die Anregungsenergie um einen Faktor der Größenordnung $\sim 100$ gegenüber dem Normalwert vergrößern[3, 4, 15]. Der Versuch läßt sich nur durchführen, indem man Kristalle bestrahlt. In Abwesenheit von Wasser als Lösungsmittel werden nämlich unvermeidlich einige Neutronen verlangsamt und verfälschen das Ergebnis bereits wesentlich, da der Einfangquerschnitt des Mn für langsame Neutronen viel größer als für schnelle Neutronen ist. Es wurde also festes $KMnO_4$ einerseits mit schnellen, anderseits mit langsamen Neutronen bestrahlt. Die Substanz wurde nach der Bestrahlung neutral in Wasser aufgelöst und die Retention in der beschriebenen Weise bestimmt. Bei den wegen

[13] *E. Broda* und *J. Erber*, Mh. Chem. **81**, 53 (1950).
[14] *J. Erber*, Dissertation, Wien (1949).
[15] *E. Broda*, J. Chim. physique **45**, 196 (1949).

der geringen Intensität sehr schwierigen Versuchen ergab sich kein sicherer Unterschied der Retention.

Im Sinne der Vorstellungen *Libbys* läßt sich dieses Ergebnis in folgender Weise deuten: Die erhöhte Anregungsenergie wird weitergehende Dissoziation des $Mn^*O_4^-$-Ions ermöglichen, als dies mit langsamen Neutronen zutrifft. Die mehrfach geladenen Kationen reagieren aber schnell, sobald sie im Wasser Gelegenheit dazu haben, unter Bildung des stabileren einwertigen Kations, etwa nach

$$Mn^*O_2^{3+} + H_2O = 2\,H^+ + Mn^*O_3^+. \qquad (4)$$

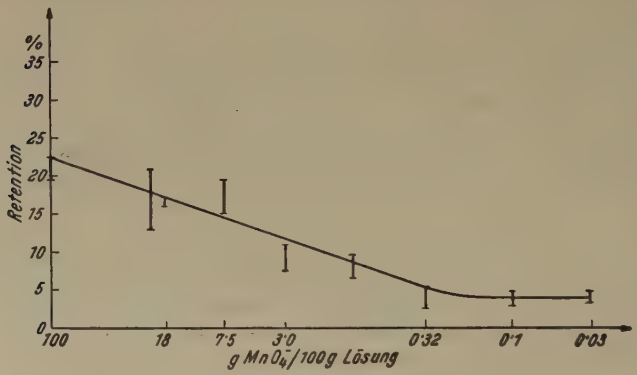



Abb. 1. Retention als Funktion der $MnO_4^-$-Konzentration.

Das Produkt dieser Reaktion stabilisiert sich dann in der üblichen Weise. Offenbar verläuft die chemische Stabilisierung immer auf dem Weg über $MnO_3^+$. Das Fehlen eines Effektes bestätigt außerdem, daß die endliche Retention bei Verwendung langsamer Neutronen nicht dadurch erklärt werden kann, daß zwar in der Primärreaktion Reduktion erfolgen kann, die Energie der Primärreaktion aber nicht in allen Fällen dazu ausreicht.

### Abhängigkeit der Retention von der Konzentration.

Von *Libby* wurde nur in saurer Lösung eine Abhängigkeit der Retention von der Konzentration des $MnO_4^-$ beobachtet. Wir haben auch in neutraler $KMnO_4$-Lösung im Bereich 0,025 bis 1,5 m eine Zunahme der Retention mit der Konzentration gefunden (Abb. 1). Die Zunahme ist jedenfalls auf die Reaktion

$$Mn^*O_3^+ + MnO_4^- = Mn^*O_4^- + MnO_3^+ \qquad (5)$$

zurückzuführen. Das in außerordentlich geringem Ausmaß entstehende inaktive Kation reagiert alsbald analog (2) oder (3) weiter und verschwindet.

## Abhängigkeit der Retention vom pH-Wert.

*Libby* hat gezeigt, daß die Retention im alkalischen Bereich einen starken, im sauren Bereich einen schwachen Anstieg aufweist. Der letztere Anstieg ist anscheinend durch Vergrößerung des Dispersitätsgrades des $Mn^*O_2$ vorgetäuscht[13]. Dagegen hat sich der Anstieg im alkalischen Bereich im wesentlichen bestätigen lassen, doch beginnt er erst bei höheren pH-Werten (Abb. 2) als von *Libby* angenommen. Natürlich bleibt eine pH-Änderung nach der Bestrahlung, z. B. durch Neutralisieren einer bestrahlten alkalischen Lösung, wirkungslos; die chemische

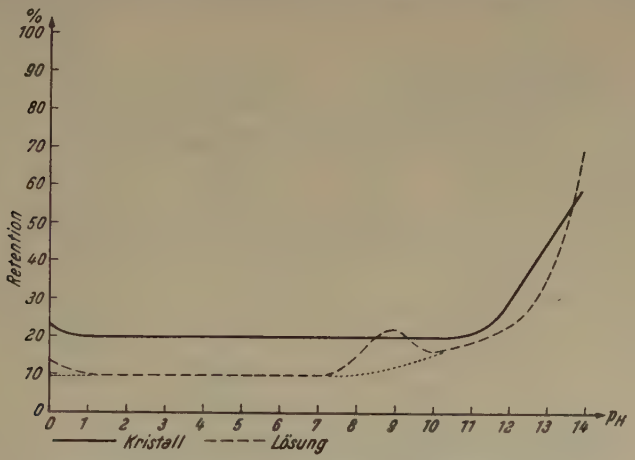



Abb. 2. Retention als Funktion des pH-Wertes.

Anmerkung: Der „Buckel" bei pH = 9 kann infolge experimenteller Schwierigkeiten nicht als geklärt angesehen werden.

Stabilisierung des Primärproduktes erfolgt ja innerhalb unmeßbar kurzer Zeit. Die Abhängigkeit der Retention vom pH-Wert ist ähnlich, wenn statt der Lösung der feste Körper bestrahlt und nachträglich aufgelöst wird (Abb. 2). In jedem Falle wurden die pH-Werte der bestrahlten Lösungen und des zur Auflösung der bestrahlten Kristalle dienenden Wassers durch Phosphatpuffer unterhalb der Konzentration eingestellt, bei der Schwierigkeiten bei der Filtration aufzutreten beginnen.

Auch in neutraler Lösung sinkt die Retention niemals auf Null ab (Abb. 2). Vielmehr nimmt sie einen Minimalwert an, der in einem weiten pH-Bereich konstant ist. Da die Hydroxylionenkonzentration in diesem Bereich sehr klein ist, vor allem aber weil sie auch hier vom pH-Wert abhängt, erscheint es kaum möglich, die Retention gänzlich auf Reaktion (3) zurückzuführen. Auf diese Frage soll im letzten Abschnitt zurückgekommen werden.

### Abhängigkeit der Retention von der Temperatur.

Die Retention nimmt in äußerst starkem Maße mit der Temperatur einer bestrahlten Lösung zu (Abb. 3). Diese Temperaturabhängigkeit ist ein weiterer Beweis dafür, daß das Ausmaß der Retention durch chemische Sekundärreaktionen bestimmt wird. Der höhere Temperaturkoeffizient der konzentrierteren Lösung scheint zu zeigen, daß Reaktion (5) stärker temperaturabhängig ist als die Reaktionen des Typus (3).

Auch bei Bestrahlung des Kristalls wächst die Retention mit der Temperatur an. Zuwachs erfolgt im Falle des Kristalls auch bei Erhitzung

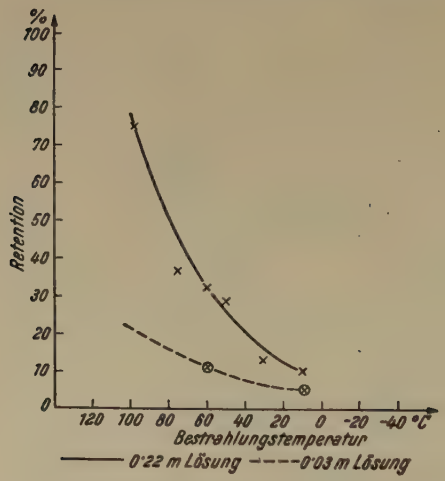



Abb. 3. Retention als Funktion der Bestrahlungstemperatur.

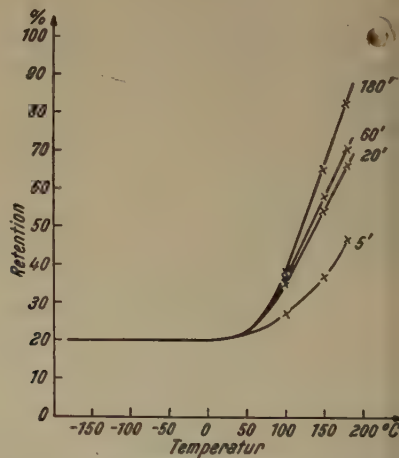



Abb. 4. Retention als Funktion der Temperatur bei konstanter Erhitzungszeit des Kristalls nach Bestrahlung.

über Zimmertemperatur nach Ende der Bestrahlung (Abb. 4). Interessanterweise macht es verhältnismäßig wenig aus, ob die Kristalle während oder nach der Bestrahlung erhitzt werden (Abb. 5). Der geringe Unterschied rührt offenbar nur daher, daß die durchschnittliche Erhitzungsdauer, die ja vom Zeitpunkt des Neutroneneinfanges an gerechnet werden muß, im letzteren Falle größer ist. Ein geringer Unterschied zeigte sich auch in der Retention, je nachdem die Kristalle in heißem Wasser oder Wasser von Zimmertemperatur aufgelöst wurden. Üblicherweise wurde kochendes Wasser verwendet. Die Tatsache, daß die Retention bei Bestrahlung des Kristalls von den Bedingungen bei der erst lange Zeit später erfolgenden Auflösung bestimmt wird, ist ein Hinweis darauf, daß die Primärbruchstücke im Kristallgitter in einer chemisch reaktiven Form gefangen bleiben müssen. Dies wird schon von *Libby*, wenn auch nur für einen Teil der Bruchstücke, angenommen. Der neue Befund

der Abhängigkeit der Retention von der „Temperatur der Lagerung" zeigt nun, daß die Primärbruchstücke bei Zufuhr von Energie schon im Gitter ausreagieren und sich stabilisieren können. Bei nachträglicher Erhitzung der bestrahlten Lösung findet natürlich keine Veränderung der Retention statt, da alle Primärbruchstücke sich längst stabilisiert haben.

Die Kurven der Abb. 5 scheinen deutlich in zwei Abschnitte zu zerfallen. Es liegt nahe, die beiden Abschnitte verschiedenen retentions-

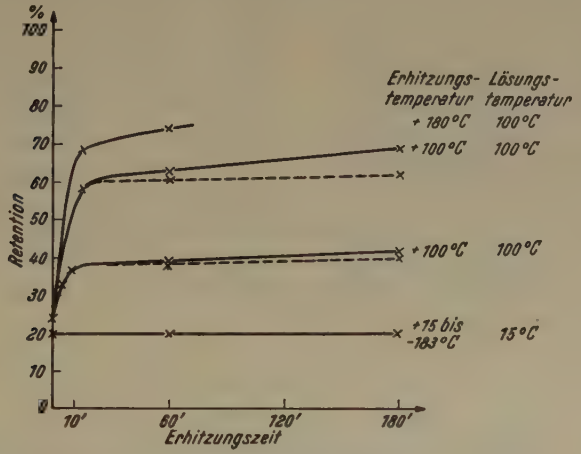



Abb. 5. Retention als Funktion der Zeit bei konstanter Temperatur (während —— und nach --- der Bestrahlung erhitzt).

———— Erhitzung nach Bestrahlung ------- Erhitzung während der Bestrahlung

vergrößernden Reaktionen zuzuschreiben. Z. B. könnte der anfängliche steile Abschnitt der Reaktion

$$Mn^*O_3^+ + O^{--} = Mn^*O_4^- \qquad (6)$$

mit den im Kristallgitter gefangenen, der Dissoziation entstammenden Sauerstoffionen entsprechen. Der spätere langsamere Anstieg könnte der Reaktion (5) — aber im Kristallgitter — zugeschrieben werden.

## Abhängigkeit der Retention von Fremdsalzen.

Zusatz von Phosphationen zur Lösung vor Bestrahlung verändert nicht die Retention, sondern nur den Dispersitätsgrad und damit die Filtrierbarkeit des $Mn^*O_2$[13, 14]. Die Dispersitätserhöhung wird auch beobachtet, wenn der bestrahlte Kristall in Phosphatlösung aufgelöst wird[13, 14].

Zusätze von $KNO_3$, $Na_2SO_4$ und $NaClO_4$ zur Lösung vor der Bestrahlung beeinflussen weder die Retention noch den Dispersitätsgrad (Abb. 6).

$KClO_4$ kann auch zum $KMnO_4$-Kristall selbst zugesetzt werden. Die beiden Salze bilden nämlich eine lückenlose Reihe von Mischkristallen (rhombische Prismen). Überraschenderweise nimmt die Retention mit dem Perchloratgehalt des Mischkristalls zu (Abb. 7). Im Hinblick auf die Unwirksamkeit von $ClO_4^-$-Ion in Lösung kann wohl kaum angenommen werden, daß das Primärprodukt im Augenblick der Auflösung des Mischkristalls mit schon gelöstem $ClO_4^-$-Ion reagiert. Man wird eher ad hoc annehmen müssen, daß die Reaktion

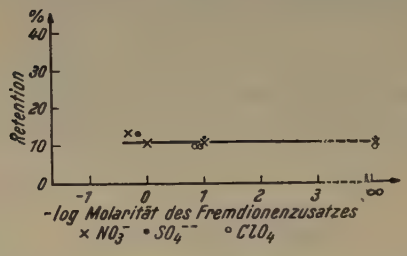



Abb. 6. Abhängigkeit der Retention einer 0,22 m $KMnO_4$-Lösung von der Molarität des Fremdionenzusatzes.

$$Mn^*O_3^+ + ClO_4^- = Mn^*O_4^- + ClO_3^+ \qquad (7)$$

im Kristall leichter erfolgt als Reaktion (5).

## Diskussion.

Der von *Libby* und hier vertretene Gedanke, daß die Wertigkeit des Mn* in der Primärreaktion unverändert bleibt, beruht hauptsächlich auf dem Ergebnis, daß unter geeigneten Bedingungen, also in alkalischer Lösung, die Gesamtheit des Mn* als $Mn^*O_4^-$ vorliegt. Es könnte nun eingewendet werden, daß Reduktion im Primärprozeß erfolgen könnte, daß aber das entstehende $Mn^*O_2$ in alkalischer Lösung wieder oxydiert würde. Dies ist nun kaum denkbar, wie eine einfache thermodynamische Berechnung zeigt. Eine solche Oxydation wäre durch die Gleichung gegeben:

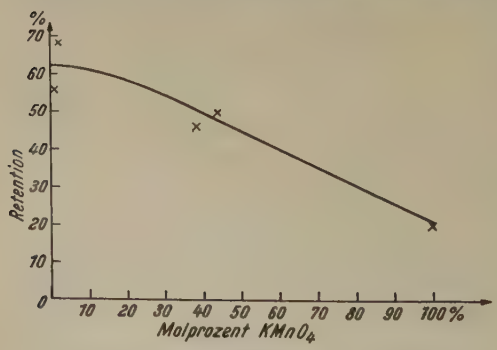



Abb. 7. Retention beim Mischkristall als Funktion der Molkonzentration von $KMnO_4$.

$$Mn^*O_2 + {}^1/_2\, H_2O + {}^3/_4\, O_2 = Mn^*O_4^- + H^+. \qquad (8)$$

Es würde sich also um eine Umkehrung von (2) mit Ersatz des Kations durch $MnO_4^-$ handeln. Für die freien Energien der fünf Reaktions-

teilnehmer in ihren Standardzuständen können nach *Latimer*[16] die Werte (— 102,9), (— 56,7), 0, (— 100,6) und 0 kcal/Mol verwendet werden. Während $Mn^*O_2$ als Festkörper und $H_2O$ als Flüssigkeit vorliegen, seien die drei anderen Reaktionsteilnehmer in den Konzentrationen 0,2 (entsprechend dem Partialdruck des Sauerstoffs), $x$ und $10^{-14}$ anwesend; durch die Alkalität sind verhältnismäßig günstige Bedingungen für die Oxydation des Mn geschaffen. Da ein Faktor 10 in der Konzentration (die wir statt der Aktivität verwenden wollen) die freie Energie eines Stoffes um 1,36 kcal/Mol vergrößert, gilt im Gleichgewicht

$$-102{,}9 - {}^1/_2\, 56{,}7 - (0{,}7 \times 1{,}36) = -100{,}6 + 1{,}36 \log x - (14 \times 1{,}36).$$

Daraus erhält man als Gleichgewichtskonzentration des $MnO_4^-$ den Wert von rund $10^{-9}$, während die tatsächlichen Konzentrationen bei unseren Versuchen zwischen 2 und 0,025 lagen. Unter diesen Verhältnissen erscheint also Rückoxydation als unmöglich. Tatsächlich geht auch keine Aktivität aus einmal gebildetem $Mn^*O_2$ bei nachträglichem Alkalizusatz in $MnO_4^-$ über[2]. Um doch Rückoxydation annehmen zu können, müßte man voraussetzen, daß die freie Energie des Mangandioxyds in statu nascendi wesentlich größer als (— 102,9) ist.

Was die Kinetik der Sekundärreaktion betrifft, so muß *Libbys* Annahme modifiziert werden, daß die Retention in Lösung stets auf Reaktion (3) zurückgeht. Erstens ist ja offenbar in konzentrierter Lösung Reaktion (5) bedeutsam. Zweitens kann die Minimalretention, die man bei Bestrahlung sehr verdünnter Lösungen in der Umgebung des Neutralpunktes erhält und die mindestens über 5 pH-Einheiten konstant ist (Abb. 2), nicht auf eine Reaktion mit OH-Ionen zurückgehen. Deren Konzentration ist doch pH-abhängig und außerdem sehr klein. Der Widerspruch wird aber durch die Annahme beseitigt, daß eine Reaktion

$$Mn^*O_3^+ + H_2O = Mn^*O_4^- + 2\,H^+ \qquad (9)$$

die Reaktion (3) überlagert oder sogar ersetzt. [Die Annahme einer (teilweisen) Stabilisierung von (3wertigen) Kationen durch Reaktion mit Wasser ist schon durch Gl. (4) gemacht worden]. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten von (2) und (9) sollte — im Einklang mit der Erfahrung — pH-unabhängig sein.

Man kann sich weiter vorstellen, daß die Stabilisierung als $Mn^{II}$ oder $Mn^{VII}$ über die Zwischenstufe eines Komplexes $MnO_3^+ + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow (H_2Mn^*O_4)^+$ verläuft. Der Komplex würde natürlich alsbald ein $H^+$-Ion abdissoziieren. Das verbleibende undissoziierte Permangansäuremolekül $HMn^*O_4$ könnte dann — und zwar im alkalischen Gebiet mit einer vom Hydroxylionengehalt der Lösung abhängigen Geschwindigkeit — gemäß

[16] *W. Latimer*, Oxidation Potentials. New York. 1938.

$$HMn^*O_4 = H^+ + Mn^*O_4^- \tag{10}$$

weiterdissoziieren. Oder aber es könnte mit einer vom pH-Wert unabhängigen Geschwindigkeit innere Oxydation stattfinden:

$$HMn^*O_4 = Mn^*O_2 + {}^1/_2\, H_2O + {}^3/_4\, O_2. \tag{11}$$

Die Gl. (10) und (11) treten in gewissem Sinne statt den Gl. (2) und (3) ein. Die Hypothese der vorübergehenden Bildung zuerst von $(H_2Mn^*O_4)^+$ und dann von $HMn^*O_4$ erlaubt es also, ein einheitliches Bild der Konkurrenz zwischen Reduktion und Retention, der endlichen pH-unabhängigen Retention in verdünnter neutraler bis saurer Lösung und der Zunahme der Retention im alkalischen Bereich zu geben.

## Zusammenfassung.

Die Möglichkeit der lokalen Energiezufuhr zu bestimmten Atomen durch Atomkernreaktionen wird aufgezeigt. Die Anregung von Permanganation mit Energien der Größenordnung 1000 kcal durch Beschießung mit langsamen Neutronen und Einfang der Neutronen durch Mn (*Szilard-Chalmers*-Effekt) wird experimentell durchgeführt. Das entstehende Radio-Mn (Mn*) liegt nach Ende der Bestrahlung teils als $Mn^*O_2$, teils als $Mn^*O_4^-$ vor. Die Untersuchung der Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses („Retention") von den Versuchsbedingungen (Neutronenenergie, pH-Wert, Aggregatzustand, Konzentration, Temperatur, Anwesenheit von Fremdionen in Lösung oder in einem Mischkristall) führt im Einklang mit einer Hypothese *Libbys* zu dem Ergebnis, daß bei der Zerstörung des Anions $Mn^*O_4^-$ (Primärprozeß) keine Reduktion des Mn* mit Abdissoziation von Sauerstoffatomen, sondern eine Abdissoziation von Sauerstoffionen unter Hinterlassung eines Kations stattfindet. Das instabile Kation des Typus $Mn^*O_3^+$ verliert bald die im Primärprozeß erworbene kinetische Energie und setzt sich in einem „thermischen" Sekundärprozeß mit Molekülen des Mediums zu $Mn^*O_2$ oder $Mn^*O_4^-$ um. Diese chemische Stabilisierung der Primärprodukte verläuft innerhalb unmeßbar kurzer Zeit, wenn Lösungen bestrahlt werden, jedoch mit meßbarer temperaturabhängiger Geschwindigkeit, wenn die Primärprodukte in einem Kristallgitter eingeklemmt sind. Die Stabilisierungsreaktionen werden diskutiert.

# Das Dreistoffsystem Kupfer-Germanium-Silber.

Von

**H. Nowotny** und **K. Bachmayer.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

*(Eingelangt am 31. Dez. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jan. 1950.)*

Die Herstellung der Legierungen erfolgte durch Zusammenschmelzen der metallischen Komponenten bzw. über deren Vorlegierungen im Gesamtgewicht von etwa 10 g in unglasierten Porzellantiegeln unter Schutzsalz. Es wurden verwendet: Kupfer (99,9%, *Hopkin* und *Williams*-London), Silber (99,9%, *Scheid*-Wien), Germanium (99,999%, Prof. *P. W. Schenk*-Innsbruck[1]). Die Tiegel erlitten beim Schmelzen keinerlei merklichen Angriff; allerdings fand ein teilweiser Abbrand statt, der den Ge-Gehalt um rund 1% senkte. Die Reguli wurden daher analysiert.

Das Zustandsdiagramm Cu-Ge ist auf Grund der Arbeiten von *R. Schwarz* und *G. Elstner*[2], *H. Maucher*[3] und insbesondere durch die ausführliche Untersuchung von *F. Weibke*[4] weitgehend sichergestellt. Röntgenographisch wurden ferner die Gitterkonstanten im $\alpha$-Gebiet durch *W. Hume-Rothery, G. F. Levin* und *P. W. Reynolds*[5] sowie *E. A. Owen* und *E. W. Roberts*[6] vermessen. Die $\beta$-Phase ($Cu_5Ge$) gehört nach *H. Maucher*[3] zum A 3-Typ und die gleiche Struktur fand *V. M. Goldschmidt*[7] für die bei Raumtemperatur unmittelbar anschließende $\varepsilon$-Phase[8] ($Cu_3Ge$). Das System Ag—Ge weist nach *T. R. Briggs, R. O. McDuffie*

[1] Herrn Prof. *Schenk* sind wir für die Überlassung des Germaniums zu Dank verpflichtet.

[2] *R. Schwarz* und *G. Elstner*, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 289 (1934).

[3] *H. Maucher*, Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie, Folge 20 (1936).

[4] *F. Weibke*, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **15**, 299 (1936).

[5] *W. Hume-Rothery, G. F. Levin* und *P. W. Reynolds*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **157**, 163 (1938).

[6] *E. A. Owen* und *E. W. Roberts*, Philos. Mag. J. Sci. **7**, 27, 294 (1939).

[7] *V. M. Goldschmidt*, Z. physik. Chem. **133**, 397 (1928).

[8] Bezeichnung nach *F. Weibke*, loc. cit.

und *L. H. Willisford*[9] ebenso wie Ag—Cu[10] ein einfaches Eutektikum[11] auf. Über das Dreistoffsystem Cu—Ge—Ag fanden wir in der Literatur keinerlei Angaben.

Die Paare Cu—Ge und Ag—Ge wurden in einzelnen Punkten mikrographisch und röntgenographisch mit Hilfe von Pulveraufnahmen überprüft, wobei wir zu einer weitgehenden Bestätigung der obigen Ergebnisse gelangten. Allerdings fanden wir für die $\beta$-Phase in Cu—Ge kleinere Gitterkonstanten als von *Maucher* angegeben (Tabelle 1). Daß die Werte nach *Maucher* um etwa 1% zu hoch liegen, geht auch aus dem Vergleich seiner Daten für $Cu_3Ge$ mit jenen von *Goldschmidt* hervor.

Tabelle 1. Gitterkonstanten der $\beta$-Phase.

Eigene Messung (14,3 At.-% Ge): $a = 2{,}578$ k X.E., $c/a = 1{,}632$.
*Maucher* (14 bis 18 At.-% Ge): $a = 2{,}606$ bis $2{,}616$, $c = 4{,}284$ bis $4{,}264$ k X.E.

Was nun die $\varepsilon$-Phase ($Cu_3Ge$) betrifft, so zeigte sich, daß der A 3-Typ nur eine erste Näherung darstellt. Es bestehen nämlich zwar geringe, aber deutlich feststellbare Aufspaltungen der $(11\bar{2}0)$-, $(20\bar{2}0)$-, $(11\bar{2}2)$-, $(20\bar{2}1)$- und $(20\bar{2}2)$-Interferenzen[12] im Röntgenogramm (Tabelle 2). Die Indizierung der Pulveraufnahme gelingt mit einer monoklinen Elementarzelle: $a = 2{,}626$, $b = 4{,}192$, $c = 4{,}559$ k X.E., $\beta = 89° 41'$ auffallend gut. Es handelt sich demnach um eine schwache monokline Deformation der orthorhombisch aufgestellten Zelle des A 3-Typs, wobei $c \sim a\sqrt{3}$ (4,559 statt 4,548 k X.E.) ist. Die Auslöschungsgesetze: $(h\,k\,l)$ nur mit $h + l = 2n$ und $(0\,k\,0)$ nur mit $k = 2n$ führen zu den charakteristischen Raumgruppen $C_{2h}^2$ bzw. $C_2^2$. Um eine zur hexagonal dichten Packung ganz nahe verwandte Struktur zu erreichen, müssen die 4 Atome auf zweizähligen Lagen der Raumgruppe $C_2^2$ bzw. in 2 *e* von $C_{2h}^2$: $x\,y\,z$, $\bar{x}\,\frac{1}{2}+y\,\bar{z}$ mit $x = 0$, $y = 0$, $z = \frac{\bar{1}}{6}$; $x' = \frac{1}{2}$, $y' = 0$, $z' = \frac{1}{3}$ untergebracht werden.

Mit diesen Parametern — einfache monokline Verzerrung der hexagonalen Elementarzelle — erhält man eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Intensitäten, wobei statistische Verteilung von Kupfer und Germanium vorausgesetzt wird. Trotz des weitgehend gesicherten Strukturvorschlages wäre eine Überprüfung durch E. K.-Aufnahmen erwünscht.

---

[9] *T. R. Briggs, R. O. McDuffie* und *L. H. Willisford*, J. physic. Chem. **33**, 1080 (1929).

[10] Siehe *M. Hansen*, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Springer-Verlag. 1936.

[11] Vgl. auch *H. Maucher*, loc. cit.

[12] Hexagonale Indizierung.

Tabelle 2. Pulveraufnahme von $Cu_3Ge$ (24,4 At.-% Ge) mit Intensitätsberechnung (Fe-K-Strahlung).

| Index nach *Goldschmidt* | Index monoklin | $10^3 \sin^2 \Theta$ | $10^3 \sin^2 \Theta$ ber. | Int. gesch. | Int. ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| $\beta\ (10\bar{1}0)$ | $\beta$ | 148,9 | — | sehr schwach | — |
| $\beta\ (0002)$ | $\beta$ | 175,3 | — | sehr schwach | — |
| $\alpha\ (10\bar{1}0)$ | $\alpha\ (002)\ (10\bar{1})$ | 179,9 | 179,9 | mittel | 9,6 |
| | $\alpha\ (101)$ | | 181,6 | | |
| $\beta\ (10\bar{1}1)$ | $\beta$ | 192,2 | — | mittel | — |
| $\alpha\ (0002)$ | $\alpha\ (020)$ | 213,2 | 212,8 | mittel | 9,7 |
| $\alpha\ (10\bar{1}1)$ | $\alpha\ (012)\ (11\bar{1})$ | 233,6 | 233,1 | sehr stark | 31,2 |
| | $\alpha\ (111)$ | | 234,8 | | |
| $\beta\ (10\bar{1}2)$ | $\beta$ | 324,1 | — | sehr schwach | — |
| $\alpha\ (10\bar{1}2)$ | $\alpha\ (022)\ (12\bar{1})$ | 394,3 | 392,7 | mittel | 4,3 |
| | $\alpha\ (121)$ | | 394,4 | | |
| $\beta\ (11\bar{2}0)$ | $\beta$ | 446,0 | — | s. s. schwach | — |
| $\alpha\ (11\bar{2}0)$ | $\alpha\ (10\bar{3})$ | 538,4 | 538,1 | schwach | 2,3 |
| | $\alpha\ (103)\ (200)$ | 543,6 | 543,2 | mittel | 4,6 |
| — | $\alpha\ (11\bar{3})$ | — | 591,3 | — | 0 |
| $\beta\ (20\bar{2}0)$ | $\beta$ | 593,7 | — | s. s. schwach | — |
| — | (113) | — | 596,4 | — | 0 |
| — | (210) | — | 596,4 | — | 0 |
| $\beta\ (11\bar{2}2)$ | $\beta$ | 621,0 | — | sehr schwach | — |
| $\beta\ (20\bar{2}1)$ | $\beta$ | 634,5 | — | s. s. schwach | — |
| $\alpha\ (10\bar{1}3)$ | $\alpha\ (032)\ (13\bar{1})$ | 659,5 | 658,7 | stark | 8,1 |
| | $\alpha\ (131)$ | | 660,4 | | |
| $\alpha\ (20\bar{2}0)$ | $\alpha\ (004)\ (20\bar{2})$ | 720,0 | 719,8 | sehr schwach | 1,2 |
| | $\alpha\ (202)$ | 726,3 | 726,6 | s. s. schwach | 0,6 |
| $\alpha\ (11\bar{2}2)$ | $\alpha\ (12\bar{3})$ | 751,5 | 750,9 | mittelschwach bis schwach | 4,7 |
| | $\alpha\ (123)\ (220)$ | 756,0 | 756,0 | stark | 7,2 |
| $\alpha\ (20\bar{2}1)$ | $\alpha\ (014)\ (21\bar{2})$ | 773,1 | 773,0 | mittelstark | 5,5 |
| | $\alpha\ (212)$ | 779,6 | 779,7 | mittelschwach | 3,7 |
| $\alpha\ (0004)$ | $\alpha\ (040)$ | 851,1 | 851,2 | mittelschwach | 2,9 |
| $\alpha\ (20\bar{2}2)$ | $\alpha\ (024)\ (22\bar{2})$ | 932,1 | 932,5 | mittelschwach bis mittel | 3,3 |
| | $\alpha\ (222)$ | 939,0 | 939,3 | schwach | 2,3 |

Der Befund, wonach $Cu_3Ge$ keinen reinen A 3-Typ hat, ist nicht weiter verwunderlich, da bereits die $\beta$-Phase in einem solchen Gitter kristallisiert. Man würde sich andernfalls fragen müssen, warum $\beta$ und $\varepsilon$ durch einen schmalen heterogenen Bereich getrennt sind. Ferner lehrt ein Vergleich mit den benachbarten Systemen Cu—Al, Ga, In, Si, Sn, P, As, Sb, daß zwar eine $Cu_3X$-Phase in allen Fällen auftritt, aber ein einheitlicher Gittertyp nicht besteht. $Cu_3Al$ (Ga, vermutlich In)

haben A 2-Typ, die Hochtemperaturphase $Cu_3Sb$ kristallisiert in dem dazu verwandten Überstrukturtyp $DO_3$[13] und $Cu_3Si$ soll einem krz.-Gitter ähnlich sein[14, 15]. $Cu_3Sn$ hat nur in erster Näherung A 3-Typ[16]; ähnlich liegen die Verhältnisse bei $Cu_3Sb$, wo ursprünglich für die Tieftemperaturmodifikation eine hexagonal dichte Packung angegeben wurde. Nach neueren japanischen Arbeiten[17] liegen jedoch mehrere Phasen in dem fraglichen Gebiet vor, die sämtliche Überstrukturen des A 3-Typs besitzen. Gegenüber der Überstruktur bei $Cu_3Sn$ handelt es sich bei $Cu_3Ge$ nicht um das Auftreten sehr schwacher Reflexe infolge geordneter Verteilung.

Nach eigenen Gefügebeobachtungen löst Silber bei 650° etwa 8,1 At.-% Ge. Die röntgenographische Untersuchung des Ag-M. K. konnte die von *Maucher* angegebene sehr beträchtliche Gitterverengung nicht bestätigen. Es zeigt sich praktisch keine Gitteränderung: $a_w = 4{,}077_7$ bis $4{,}078_2$ k X . E. [Vermessung der Rückwärtsinterferenzen $\alpha$ (511), (333) an Pulveraufnahmen mit Cu-K-Strahlung]. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß die gefundenen Differenzen nahe der Fehlergrenze liegen. Nach der Radiengröße[18] hätte man für Substitution eine ganz schwache Kontraktion zu erwarten. Auf die Andeutung eines Minimums in der Gitterkonstantenkurve, wie es sich mehrfach aus Messungen ergab, sei in Anbetracht des sehr geringen Effektes nicht näher eingegangen.

Bei der Untersuchung des Dreistoffsystems haben wir die polymorphe Umwandlung von $\delta \rightarrow \varepsilon$ ($Cu_3Ge$) sowie die von *Weibke* angegebene Anomalie in der Liquiduslinie bei etwa 25 At.-% Ge nicht berücksichtigt.

## Gefügeuntersuchung im Dreistoffsystem.

Die Zusammensetzung der hergestellten Legierungen ist aus Tabelle 3 ersichtlich. Sie wurden 48 Stdn. bei 500° homogenisiert und dann abgeschreckt. Zur Festlegung des Cu ($\alpha$)-Bereiches erfolgte ferner eine Homogenisierung bei 700°. Auf die Bestimmung der Mischkristallbereiche von Ag und Ge wurde verzichtet.

Zur Schliffherstellung benutzten wir fein geschlämmte Tonerde, als Ätzmittel 10% $(NH_4)_2S_2O_8$ (Ätzdauer 10 bis 20 Sek.).

---

[13] *W. Hofmann*, Z. Metallkunde **33**, 373 (1941).

[14] *S. Arrhenius* und *A. Westgren*, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 66 (1931).

[15] Merklich verschieden sind bereits $Cu_3P$ und $Cu_3As$, die nicht mehr als Überstrukturen der dichten Packung bzw. des raumzentrierten Gitters gedeutet werden können. Dagegen besteht bei Cu—As eine Cu-reichere Phase mit A 3-Typ. Vgl. *F. Machatschki*, Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1929**, 371.

[16] *J. D. Bernal*, Nature (London) **122**, 54 (1928).

[17] *A. Osawa* und *N. Shibata*, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **28**, 1 (1939).

[18] Vgl. *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer-Verlag. 1943.

Der Cu ($\alpha$)-Raum verjüngt sich mit abnehmender Temperatur ähnlich stark wie die Löslichkeit von Silber in Kupfer. Der doppelt gesättigte Punkt hat bei der Temperatur des Vierphasengleichgewichtes: S + Cu ($\alpha$) =

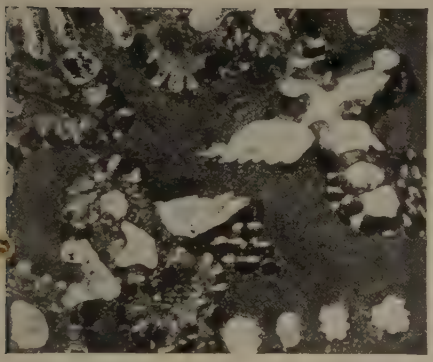


Abb. 1. Gefüge einer Legierung mit 48,9% Cu, 11,0% Ge, 40,1% Ag. Primär: Ag-Mk. (hell); Sekundär: binäres Eutektikum Ag-Mk. (hell) + + $Cu_5Ge$ (dunkel). 300fach.

Abb. 2. Gefüge einer Legierung mit 50,9% Cu, 15,2% Ge, 33,9% Ag. Primär: Aus $\gamma$ durch Umsetzung entstandene Kristalle ($Cu_3Ge$, $Cu_5Ge$); ternäres Eutektikum: $Cu_3Ge + Cu_5Ge$ + Ag-Mk. 300fach.

$= Cu_5Ge$ + Ag-Mk. die ungefähre Zusammensetzung: 87% Cu, 11% Ge und 2% Ag.

Die Legierungen Nr. 4, 7, 8 und 22 sind zweiphasig und zeigen neben primärem Cu($\alpha$) das binäre Eutektikum: Cu($\alpha$) + Ag-Mk. Das Gefüge von Legierung Nr. 14 ist ebenfalls zweiphasig (Abb. 1). Man sieht darauf neben primär ausgeschiedenen hellen Ag-Mischkristallen binäres Eutektikum: Ag-Mk. + $Cu_5Ge$. Weitgehend analog ist die Legierung Nr. 11. In Legierung Nr. 21 kristallisiert $Cu_5Ge$ primär und sekundär wieder binäres Eutektikum: $Cu_5Ge$ + Ag-Mk. Das Gefüge der Legierung Nr. 13 läßt die durch peritektische Umsetzung entstandenen dunklen $Cu_3Ge$-Kristalle in der helleren Grundmasse des ternären Eutektikums: $Cu_3Ge$ + + $Cu_5Ge$ + Ag-Mk. erkennen (Abb. 2). Reste umhüllter Primärkristallite der $\gamma$-Phase ($Cu_4Ge$) sind noch erkennbar. Die Homogenisierung bei 500° hat demnach zur Gleichgewichtseinstellung nicht völlig aus-

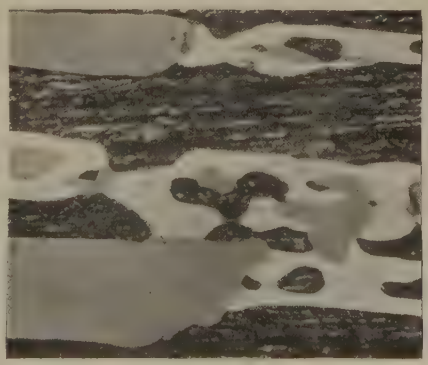


Abb. 3. Gefüge einer Legierung mit 40,6% Cu, 25,9% Ge, 33,5% Ag mit ternärem Eutektikum: $Cu_3Ge$ (dunkel) + Ge (grau) + Ag-Mk. (hell). 1000fach.

gereicht. Das Schliffbild der Legierung Nr. 20 zeigt neben der Primärkristallisation von Ag-Mk. und Sekundärkristallisation von Ag-Mk. + + $Cu_3Ge$ das ternäre Eutektikum: Ag-Mk. + $Cu_3Ge$ + $Cu_5Ge$. Die Legierungen Nr. 17, 18 und 19 sind durchwegs zweiphasig; bei Legierung Nr. 17 kristallisiert $Cu_3Ge$, bei den beiden anderen Ag-Mk. primär; sekundär findet man stets das binäre Eutektikum: $Cu_3Ge$ + Ag-Mk. Das Gefüge von Legierung Nr. 12 geht aus Abb. 3 hervor: Primär ausgeschiedene $Cu_3Ge$-Kristalle, Sekundärkristallisation: $Cu_3Ge$ + Ge und das ternäre Eutektikum: $Cu_3Ge$ + Ge + Ag-Mk. Derselbe Befund gilt für die Legierung Nr. 15. Bei Legierung Nr. 16 kristallisiert ebenfalls zuerst $Cu_3Ge$, sekundär jedoch: $Cu_3Ge$ + Ag-Mk., tertiär wieder das Eutektikum: $Cu_3Ge$ + Ag-Mk. + Ge.

## Thermische Analyse.

Sie wurde zur ungefähren Festlegung der Schmelzflächen und Reaktionstemperaturen durchgeführt. Wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Germaniums konnten nur die charakteristischen

Tabelle 3. Zusammensetzung der Legierungen und Ergebnisse der thermischen Analyse.

| Nr. der Legierung | Zusammensetzung in Atomprozenten | | | Reaktionstemperatur in °C | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cu | Ge | Ag | | | |
| 1 | 97,0 | 1,6 | 1,4 | | | |
| 2 | 94,7 | 2,5 | 2,8 | | | |
| 3 | 94,3 | 4,4 | 1,3 | | | |
| 4 | 91,8 | 3,1 | 5,1 | | | |
| 5 | 91,4 | 5,3 | 3,3 | | | |
| 6 | 90,2 | 8,2 | 1,6 | | | |
| 7 | 83,9 | 7,5 | 8,6 | thermisch nicht untersucht | | |
| 8 | 84,0 | 10,0 | 6,0 | | | |
| 9 | 84,2 | 12,3 | 3,5 | | | |
| 10 | 83,5 | 15,6 | 0,9 | | | |
| 11 | 48,9 | 11,7 | 39,4 | | | |
| 12 | 40,6 | 25,9 | 33,5 | | | |
| 13 | 50,9 | 15,2 | 33,9 | | | |
| 14 | 48,9 | 11,0 | 40,1 | 675 | — | 650 H[19] |
| 15 | 41,7 | 25,7 | 32,6 | 605 | — | 520 H |
| 16 | 48,6 | 19,4 | 32,0 | 660 | 610 | 520 H |
| 17 | 51,0 | 18,0 | 31,0 | 670 | — | 610 H |
| 18 | 40,0 | 13,6 | 46,4 | 680 | — | 610 H |
| 19 | 40,0 | 15,0 | 45,0 | 670 | — | 610 H |
| 20 | 45,8 | 13,5 | 40,7 | 650[20] | — | 545 H |
| 21 | 60,0 | 10,0 | 30,0 | 780 | 740 | 685[20] |
| 22 | 63,0 | 8,7 | 28,3 | 830 | — | 710 H |

[19] H bedeutet Haltepunkt.
[20] Werte unsicher.

Zusammensetzungen auf diese Weise untersucht werden. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3 wieder.

Auf Grund der thermischen Analyse sowie der mikrographischen Untersuchungen lassen sich zwei ternäre Peritektika und zwei ternäre Eutektika feststellen (Abb. 4). Die vom binären Eutektikum $E_2$ und

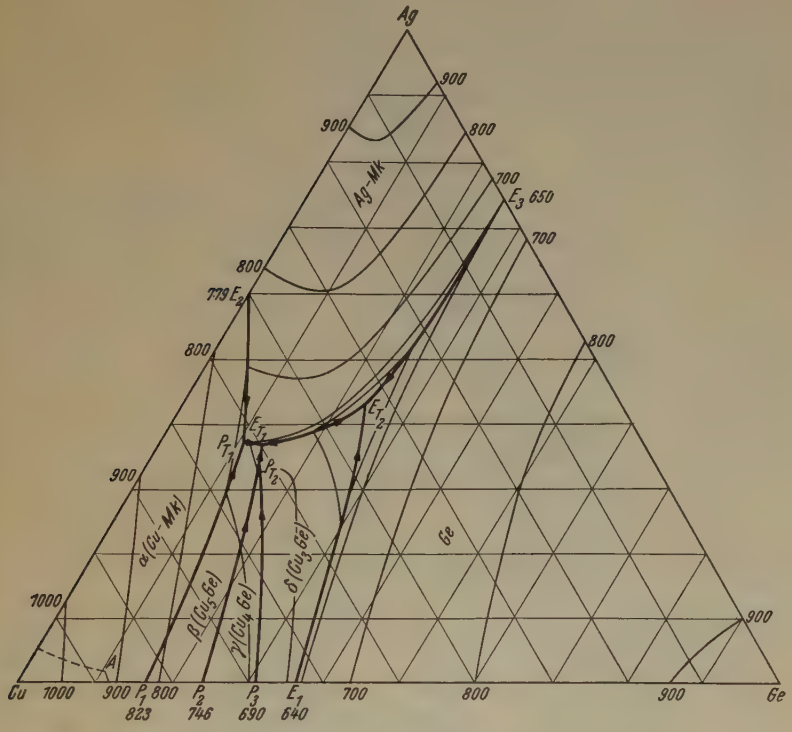



Abb. 4. Schmelzflächen im Zustandsdiagramm Cu—Ge—Ag.

vom Peritektikum $P_1$ ausgehenden Schmelzrinnen münden in das ternäre Peritektikum $P_{T_1}$ (etwa 52% Cu, 11% Ge, 37% Ag bei ungefähr 685°), wo die Reaktion $S + Cu(\alpha) = Cu_5Ge + Ag\text{-Mk.}$ stattfindet. Der entsprechende Haltepunkt ist infolge Verzögerungserscheinungen nicht sehr ausgeprägt. Die von den beiden binären Peritektika $P_2$ und $P_3$ ausgehenden Rinnen laufen nach dem ternären Peritektikum $P_{T_2}$ (etwa 51% Cu, 15% Ge, 34% Ag bei ungefähr 640°) und schnüren das Gebiet der Primärkristallisation der $\gamma$-Phase ab. Dem Punkt kommt die Reaktion: $S + Cu_4Ge = Cu_3Ge + Cu_5Ge$ zu. Der ternäre eutektische Punkt $E_{T_1}$ hat die Zusammensetzung von etwa 50% Cu, 13% Ge und 37% Ag; die Vierphasenebene liegt bei 545°. Auf ihr enden die von $P_{T_1}$ und $P_{T_2}$ kommenden Schmelzrinnen sowie die über den Sattel des Schnittes $Cu_3Ge$—Ag-Mk.

führende Rinne. Schließlich liegt das ternäre Eutektikum: $Cu_3Ge$ + + Ag-Mk. + Ge bei etwa 33% Cu, 23% Ge, 44% Ag und erstarrt bei 520°.

Zur Kontrolle der auftretenden festen Phasewn urden von den Legierungen Nr. 11, 12 und 13 Pulveraufnahmen gemacht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse decken sich mit den oben angegebenen vollständig.

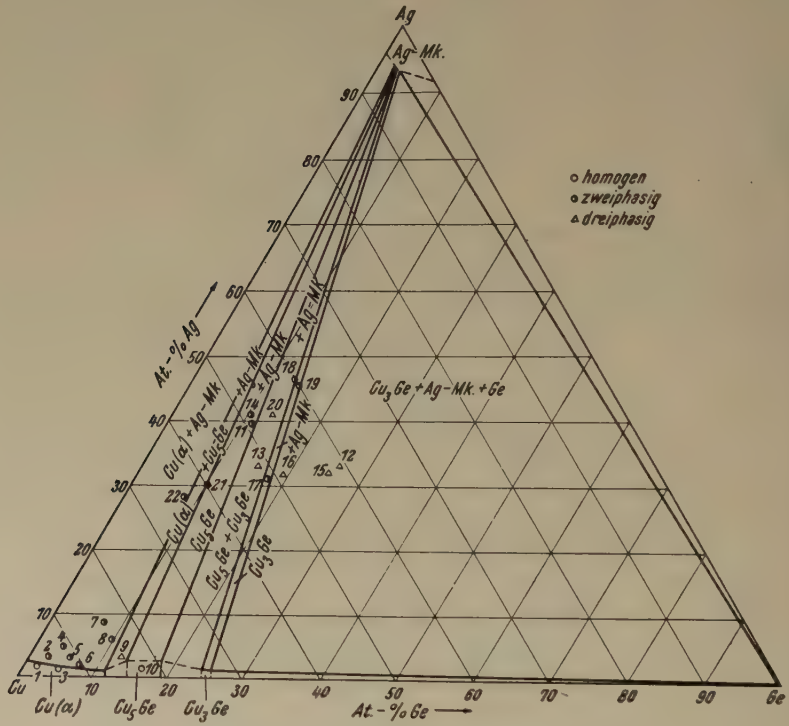



Abb. 5. Isothermer Schnitt bei 500° im Zustandsdiagramm Cu—Ge—Ag.

Eine ternäre intermetallische Verbindung konnte in keinem Falle gefunden werden. Damit ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit bei 500° die in Abb. 5 dargestellte Aufteilung der Phasenfelder, unter denen das Dreiphasenfeld: $Cu_3Ge$ + Ag-Mk. + Ge besonders ausgedehnt ist.

Das Viereck der peritektischen Reaktion: S + $Cu_4Ge$ = $Cu_3Ge$ + + $Cu_5Ge$ ist wegen der mangelhaften Kenntnis der Löslichkeit von Ag in $\beta$, $\gamma$ und $\varepsilon$ nicht genau festzulegen[21], doch ließ sich einwandfrei nachweisen, daß die $\beta$-Phase mindestens 1% Ag löst.

[21] Diese Reaktion verlangt, daß die Löslichkeit von Ag in $\beta$ und $\varepsilon$ größer als in $\gamma$ ist.

Tabelle 4. Korrosionsangriff von Cu—Ge—Ag-Legierungen.

| Angreifende Lösung | Angriff in g/m². Tag | | | | | | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cu rein | | Cu—Ge 92,2% Cu 7,8% Ge | | Cu—Ge—Ag 91,4% Cu 5,3% Ge 3,3% Ag | | |
| | 20° | 40° | 20° | 40° | 20° | 40° | |
| 1% $NH_3$ | 16,0 | 21,2 | 16,7 | 28,0 | 18,2 | 32,0 | schwarze Oxydschicht |
| 3% NaCl-Lösung | 3,6 | 5,1 | 7,5 | 10,5 | 6,6 | 6,8 | grünlicher Belag (basische Karbonate und Chloride) |
| 1% Oxalsäure | 4,5 | 12,8 | 6,0 | 17,2 | 7,5 | 21,6 | — |
| 1% Essigsäure | 4,0 | 15,4 | 5,6 | 22,0 | 6,9 | 24,0 | — |
| 1% $H_2SO_4$ | 8,8 | 21,5 | 11,2 | 28,5 | 12,4 | 28,3 | — |
| 1% HCl | 35,0 | 50,0 | 36,0 | 62,0 | 40,0 | 66,0 | — |
| 1% $HNO_3$ | 11,0 | 24,0 | 12,4 | 28,6 | 12,8 | 32,0 | — |
| 10% alkoholische Lösung | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | dunkle Anlauffarben |

| Angreifende Lösung | Angriff in g/m². Tag | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Ag rein | | Ag—Ge 94,2% Ag 5,8% Ge | |
| | 20° | 40° | 20° | 40° |
| 1% $NH_3$ | kein Angriff | 0,4 | 0,6 | 0,6 |
| 3% NaCl-Lösung | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,5 |
| 1% Oxalsäure | kein Angriff | 0,2 | kein Angriff | 0,3 |
| 1% Essigsäure | kein Angriff | kein Angriff | kein Angriff | 0,2 |
| 1% $H_2SO_4$ | kein Angriff | 0,2 | kein Angriff | 0,4 |
| 1% HCl | 0,4 | 0,8 | 0,4 | 1,0 |
| 1% $HNO_3$ | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,2 |
| 10% alkohol. Lösung | kein Angriff | kein Angriff | kein Angriff | kein Angriff |

## Korrosionsuntersuchungen.

An Blechen homogener Cu—Ge- und Cu—Ge—Ag-Legierungen ($\alpha$-Bereiche) wurden Korrosionsprüfungen in verschiedenen Lösungen bei 20° und 40° durchgeführt. Miteinbezogen wurde Ag—Ge[22] und

[22] Vgl. *T. R. Briggs* und *H. W. Gillett*, referiert in Chem. Zbl. **1929 II**, 3117.

zum Vergleich reines Kupfer und Silber. Die Legierungen sind gegen chemische Einflüsse durchwegs weniger resistent als die reinen Metalle, wie einige Beispiele (Tabelle 4) zeigen.

## Zusammenfassung.

Das Zustandsdiagramm des Systems Cu—Ge wurde überprüft, wobei die Ergebnisse von *F. Weibke* weitgehend bestätigt wurden. Die Gitterkonstanten der $\beta$-Phase ($Cu_5Ge$) wurden neu vermessen. Im Gegensatz zu *V. M. Goldschmidt* wurde gefunden, daß $Cu_3Ge$ kein reiner A 3-Typ ist; diese Phase kann mit einer schwach monoklinen Verzerrung der hex. dichten Packung gedeutet werden. Ein Strukturvorschlag wird angegeben.

Im $\alpha$-Bereich des Systems Ag—Ge wurde eine geringfügige Gitteraufweitung gefunden.

Der grundsätzliche Aufbau des Dreistoffsystems Cu—Ge—Ag wurde ermittelt. Eine ternäre intermetallische Verbindung tritt nicht auf. Es werden mit großer Wahrscheinlichkeit zwei ternäre Eutektika und zwei ternäre Peritektika festgestellt.

Korrosionsuntersuchungen an Legierungen der $\alpha$-Bereiche der Systeme Cu—Ge, Ag—Ge und Cu—Ge—Ag zeigen gegenüber den reinen Metallen keine Verbesserung.

# Die Kristallstruktur von PdZn.

Von

**H. Nowotny** und **H. Bittner.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 28. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)*

Im Zusammenhang mit magnetischen Untersuchungen an intermetallischen Phasen[1] konnte im System Palladium—Zink über die von *W. Ekman*[2] gefundene Phase $Pd_5Zn_{21}$ hinaus noch eine weitere intermetallische Verbindung festgestellt werden, deren Zusammensetzung etwa PdZn entspricht. Die Herstellung der Legierungen erfolgte durch Schmelzen der Komponenten unter Schutzsalz im offenen Tiegel. Bei hohen Konzentrationen von Palladium findet dabei bereits ein merklicher Abbrand statt, so daß die Reguli analysiert werden müssen. Die Legierung mit dem höchsten Gehalt an Palladium, die sich auf diese Weise herstellen läßt, enthält 57,1% Pd und ist im Gefüge fast homogen. Röntgenographisch sind die geringen Mengen an $Pd_5Zn_{21}$ nicht mehr erkennbar. Nach diesem Befund dürfte die zinkreiche Homogenitätsgrenze von PdZn etwa bei 48 Atomproz. Pd liegen. Die Auswertung der Pulveraufnahme dieser bei 650° C geglühten und rekristallisierten Legierung geht aus nachstehender Tabelle hervor. Die Indizierung gelingt mit einer tetragonalen, basiszentrierten Zelle; die Dichte wurde zu $\varrho = 10{,}1$ g/ccm ermittelt, woraus sich $1{,}97 \approx 2$ Formelgewichte PdZn, also 2 Pd und 2 Zn in der Elementarzelle ergeben. Die Röntgendichte berechnet sich zu 10,2 g/ccm. Auf Grund dieser Ergebnisse ist eine Struktur nach dem $L\,1_0$-Typ[3] wahrscheinlich. Ein solches Gitter wird auch durch das Bestehen der isotypen Phase im homologen System Ni—Zn nahegelegt.

---

[1] Erscheint demnächst.

[2] Z. physik. Chem., Abt. B **12**, 69 (1931).

[3] Bezeichnung nach Strukturbericht.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme mit Intensitätsberechnung für PdZn; Cu—K-Strahlung.

| Index | $10^3 \cdot \sin^2\Theta$ | $10^3 \cdot \sin^2\Theta_{ber}$ | Intensität beobachtet | Berechnet |
|---|---|---|---|---|
| (001) | 53,7 | 52,6 | sehr schwach | 3,1 |
| (110) | 70,6 | 70,6 | schwach | 4,1 |
| $\beta$ (111) | 100,7 | 100,2 | mittel | — |
| $\beta$ (200) | 115,9 | 115,1 | mittelschwach | — |
| (111) | 123,8 | 123,2 | sehr stark | 33,9 |
| (200) | 141,5 | 141,2 | sehr stark | 27,8 |
| (201) | — | 193,8 | — | 1,9 |
| (002) | 208,9 | 210,4 | mittelschwach | 6,9 |
| (112) | 282,4 | 281,0 | mittel | 1,0 |
| (220) | | 282,4 | | 8,1 |
| $\beta$ (311) | 330,6 | 329,7 | mittelschwach | — |
| (221) | — | 335,0 | — | 0,7 |
| (202) | 352,0 | 351,6 | mittel | 11,0 |
| (310) | | 353,0 | | 0,7 |
| (311) | 406,3 | 405,6 | stark | 18,2 |
| (003) | — | 473,4 | — | 0,1 |
| (222) | 493,0 | 492,8 | mittel | 7,1 |
| (113) | 541,8 | 544,0 | mittelschwach | 6,5 |
| (312) | 564,4 | 563,4 | mittelschwach | 0,8 |
| (400) | | 564,8 | | 3,1 |
| (203) | — | 614,6 | — | 0,4 |
| (401) | — | 617,4 | — | 0,4 |
| (330) | — | 635,5 | — | 0,2 |
| (331) | 688,1 | 688,1 | mittelschwach | 5,4 |
| (420) | 707,3 | 706,1 | mittelschwach | 6,0 |
| (223) | — | 755,8 | — | 0,4 |
| (421) | — | 758,7 | — | 0,8 |
| (402) | 775,2 | 775,2 | mittelstark | 7,5 |
| (313) | 824,1 | 826,4 | sehr stark | 15,2 |
| (004) | — | 841,6 | — | 1,9 |
| (332) | — | 845,9 | — | 0,6 |
| (422) | 917,4 | 916,5 | sehr stark | 22,0 |
| (510) | | 917,8 | | 0,8 |
| (511) | 972,0 | 970,4 | stark, diffus | 38,4 |

Die Gitterkonstanten betragen (Zn-reiche Homogenitätsgrenze):

$$a = 4{,}09_2\ k\,X.\,E., \qquad c/a = 0{,}81_6.$$

Wegen der gleichen Radien von Pd und Zn dürften $a$ und $c/a$ für 50 Atomproz. wenig verschieden sein.

Gegenüber NiZn weicht das Achsenverhältnis noch stärker von 1 ab. Die berechneten Intensitäten stimmen mit den beobachteten vollständig überein; dabei wurde der Absorptionsfaktor nicht berücksichtigt.

PdZn kristallisiert daher im L $1_0$-Typ. Diese Phase ist stark paramagnetisch.[1]

# Über die Permanganatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Von

**E. Abel,** k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

*(Eingelangt am 3. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jan. 1950.)*

Im Rahmen einer allgemeinen Kinetik von Permanganat habe ich kürzlich[1] auch auf dessen Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd hingewiesen und bemerkt, daß im Sinne des daselbst erörterten Mechanismus auch die Permanganatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds ihre Deutung erfahren dürfte, wenn auch im Wege recht verwickelter Beziehungen, die indessen die Aufklärung mancher der hier beobachteten „Seltsamkeiten"[2] erwarten lassen. Eine inzwischen erschienene Mitteilung von *F. Fouinat*[3] scheint, im Verein mit einer vorausgegangenen Publikation desselben Autors[4], diese Ansicht in der Tat zu rechtfertigen.

Die genannte Katalyse kommt offenbar durch die rivalisierende Doppelfunktion des Wasserstoffsuperoxyds zustande, sowohl reduzierend als oxydierend reagieren zu können. Die erstgenannte Funktion ist es, die zu dem wohlbekannten Umsatz

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2O_2 + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,O_2 \qquad (I)$$

führt, in einer Stufenfolge, deren erster Schritt

$$k_1; \qquad HO_2^- + MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-} (+\,O_2) \qquad (1)$$

gemäß dem entwickelten Mechanismus Manganation liefert. Um dieses konkurriert nun weiterhin Wasserstoffsuperoxyd, einerseits *reduzierend* in Reaktion mit $MnO_2^{2+}$, dem Gleichgewicht

$$MnO_4^{2-} \rightleftarrows MnO_2^{2+} + 2\,O^{2-},$$

bzw.

$$K_1; \qquad MnO_4^{2-} + 4\,H^+ \rightleftarrows MnO_2^{2+} + 2\,H_2O$$

entstammend:

---

[1] *E. Abel*, Mh. Chem. 80, 455 (1949).

[2] Siehe Anm. 15 und 16 der vorstehend zitierten Arbeit.

[3] C. R. Acad. Sci. Paris 227, 1593 (1949).

[4] L. c. 226, 1619 (1948).

$\varkappa_a$; $HO_2^- + MnO_2^{2+} \rightarrow MnO_2^+ \rightarrow Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} (+ O_2)$, (a)

wobei als Bruttoergebnis Reaktion (I) resultiert; anderseits *oxydierend* in Reaktion mit $MnO_4^{2-}$:

$\varkappa_b$; $H_2O_2 + MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^-$, (b)

wobei, unter Rückbildung von $MnO_4^-$, als Bruttoergebnis Reaktion (II)

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2 \qquad (II)$$

resultiert, Permanganatkatalyse von Wasserstoffsuperoxyd.

Unter der Voraussetzung praktisch momentanen Eintrittes des stationären Zustandes von $MnO_4^{2-}$ ($[MnO_4^{2-}]_{st}$):

$$k_1 [HO_2^-] [MnO_4^-] = (\varkappa_a K_1 [HO_2^-] [H^+]^4 + \varkappa_b [H_2O_2])\, [MnO_4^{2-}]_{st}$$

erfolgt die Aufteilung in die beiden der Stufe (1) folgenden Parallelwege (b) und (a) im Verhältnisse

$$\varrho = \frac{\varkappa_b [H_2O_2] [MnO_4^{2-}]}{\varkappa_a K_2 \frac{[H_2O_2]}{[H^+]} K_1 [MnO_4^{2-}] [H^+]^4} = \frac{\varkappa_b}{\varkappa_a K_1 K_2 [H^+]^3} =^5$$

$$= \frac{5\,(-d_{II}(H_2O_2))}{2\,(-d_I(H_2O_2))} = \frac{5\,d_{II}(O_2)}{d_I(O_2)},$$

sofern $d_I$ und $d_{II}$ zur Zeit $t$ das der jeweiligen $H^+$-Konzentration und der Zeitspanne $dt$ zugeordnete Ausmaß der Reaktionen (I) und (II) bedeuten und $K_2$ die Dissoziationskonstante von $H_2O_2$ ist.

Für die Kinetik von (I) bzw. (II) ergibt sich:

$$-\left(\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_I = \left(\frac{d(O_2)}{dt}\right)_I =^5 5\,\frac{k_1 K_2 [H_2O_2] [MnO_4^-]}{[H^+]\,(1+\varrho)}$$

$$-\left(\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_{II} = 2\left(\frac{d(O_2)}{dt}\right)_{II} = 2\,\frac{k_1 K_2 [H_2O_2] [MnO_4^-]}{[H^+]\left(1+\frac{1}{\varrho}\right)}.$$

Das Aufteilungsverhältnis $\varrho$ gibt, scheint mir, den Schlüssel zu den von *Fouinat* erhaltenen Befunden[6].

$\varrho$ ist verkehrt proportional der 3. Potenz der $H^+$-Konzentration, steigt mithin stark an mit abnehmendem Säuregehalt. Dieser letztere läßt sich nun aber nicht beliebig weitgehend vermindern, soll nicht durch Hydrolyse des auf dem Wege zu (I) liegenden Zwischenprodukts $Mn^{4+}$

[5] Vorausgesetzt, daß die in (a) rechtsseitig gekennzeichneten Schritte in dem hier diskutierten Bereiche des $H^+$-Konzentration so schnell vor sich gehen, daß sie im Zeitmaß von (I) keine Rolle spielen.

[6] So dürftig diese sind, so lassen sie doch die wesentlichen Merkmale der in Rede stehenden Katalyse erkennen. Die l. c. angeführten kinetischen Gleichungen sind rein empirischer Natur und tragen zur tatsächlichen Kinetik offenkundig nichts bei.

Heterogenität eintreten, wodurch gesonderte Verhältnisse geschaffen werden, die an dieser Stelle nicht besprochen seien[2]. Für homogenes System ist somit der $H^+$-Ionenbereich in Richtung abnehmender Konzentration nicht allzu weit ausdehnbar, und daher wird praktisch reine Permanganatkatalyse von $H_2O_2$ ($\varrho \to \infty$) — Stöchiometrie (II) — nur in einem schmalen $H^+$-Ionenbereich erzielbar sein. Anderseits wird bei hinreichender Azidität (II) gegenüber (I) alsbald so stark zurücktreten, daß praktisch Stöchiometrie (I) ($\varrho \to 0$) vorliegt[7, 8]. Lediglich in einem wenig ausgedehnten Mittelgebiet erheblich geringen $H^+$-Ionen- und relativ zu ($H_2O_2$) stark unterschüssigen[9] $MnO_4^-$-Gehalts wird bei dauernder Homogenität *gleichzeitiger* Ablauf von (I) und (II) erfolgen können.

Bei solcher Gleichzeitigkeit wird (II), die $H_2O_2$-Katalyse, durch (I), die normale $H_2O_2$—$MnO_4^-$-Reaktion, katalysiert, indem nach Maßgabe des Bereiches von (I) die $H^+$-Konzentration automatisch sinkt, demnach $\varrho$ ansteigt. Es wird somit positive Autokatalyse der Permanganatkatalyse von $H_2O_2$ vorliegen, die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{k_1 K_2 [H_2O_2] [MnO_4^-]}{[H^+]} \cdot \frac{\varrho + 5}{\varrho + 1}$$

muß in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zunächst zunehmen, ein Maximum durchschreiten und sodann mit abnehmenden Partnerkonzentrationen absinken. Da die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung proportional $[H_2O_2]$ ist und der Säureverbrauch im Wege der katalysierenden Reaktion (I) mit $[H_2O_2]$ wächst, so wird dieses Geschwindigkeitsmaximum um so höher liegen und zeitlich um so später nach Reaktionsbeginn zu liegen kommen, je höher, bei gleichem Permanganatgehalt, die Wasserstoffsuperoxyd-Konzentration ist. Der Bereich der katalytischen $H_2O_2$-Zersetzung endet mit dem Aufbrauch von Permanganat im Wege von (I). Daß das gesamte Reaktionsbild außerordentlich $H^+$-Ionen-empfindlich sein muß, so daß geringfügige Variationen der $H^+$-Konzentration sehr erhebliche Veränderungen in den Reaktionsausmaßen

---

[7] Dies ist Bedingung für die quantitative Bestimmung von $H_2O_2$ durch Titration mit $KMnO_4$.

[8] Man beachte, daß mit steigendem Säuregehalt wohl das Ausmaß der Katalyse zurücktritt, anderseits aber in Hinblick auf die Rolle von $HO_2^-$ Stufe (1) und hierdurch Reaktion (I) sich verlangsamt. Die Verhältnisse komplizieren sich weiterhin durch die autokatalytische Funktion des Reaktionsproduktes $Mn^{2+}$-Ion.[1] Es mag daher Bedingungen geben, unter denen Gemische von $H_2O_2$ und $KMnO_4$ während geraumer Zeit reaktionslos bleiben, bei Konzentrationsänderungen aber (Verdünnung) praktisch momentan reagieren; siehe z. B. *K. C. Bailey* und *G. T. Taylor*, J. chem. Soc. London **1937**, 994.

[9] Behufs Wahrung der Homogenität im Wege der Begrenzung des durch (I) bedingten Säureverbrauches; siehe weiter unten.

bedingen können[10], ergibt sich notwendig aus dem den Umsetzungen zugrunde gelegten Mechanismus[11].

Mit allen diesen Folgerungen stimmen, wie aus den Veröffentlichungen *Fouinats*[3, 4] zu ersehen ist, dessen experimentelle Ergebnisse überein[12]. Quantitative Schlüsse lassen sich aus ihnen mangels hinreichender Daten wohl nicht ableiten, soweit sie aber in qualitativer Beziehung eine Einsicht geben, kann, scheint mir, in ihnen eine erwünschte Bestätigung des hier und in der vorausgegangenen Publikation[1] entwickelten Mechanismus erblickt werden.

## Zusammenfassung.

Auf Grund der vom Verfasser dargelegten allgemeinen Kinetik von Permanganat wird die Kinetik der Permanganatkatalyse von Wasserstoffsuperoxyd entwickelt. Die aus ihr zu ziehenden Folgerungen scheinen in kürzlich veröffentlichten experimentellen Befunden ihre Bestätigung zu finden.

---

[10] Ähnlicherweise können selbst kleine Schwankungen der $KMnO_4$-Konzentration erheblichen Einfluß gewinnen.

[11] In Hinblick auf die Größenordnung der hier in Betracht kommenden Konzentrationsbereiche[12] und angesichts der im allgemeinen großen Reaktionsgeschwindigkeiten auf den sich aufteilenden Reaktionswegen wird eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber der Art der Herstellung des Reaktionsgemisches (Reihenfolge und Geschwindigkeit der Zusätze, Durchmischung usw.) zu erwarten sein; eine solche ist in der Tat beobachtet worden (siehe Literaturangaben in der in Anm. 4 zitierten Publikation).

[12] Der notwendig schmale Säurekonzentrationsbereich, innerhalb dessen im homogenen System praktisch quantitative Permanganatkatalyse von $H_2O_2$ gefunden wurde, war bei etwa $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ Molen $H_2SO_4$/l gelegen [$(H_2O_2)$ 0,056, $(MnO_4^-)$ $1{,}15 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; 25° C]. — Den zeitlichen Verlauf der Geschwindigkeit des sich katalytisch entwickelnden Sauerstoffes für $H_2O_2$-Konzentrationen zwischen 0,0173 bis 0,469 Mol/l [$(MnO_4^-)$ $1{,}15 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; $[H^+]$ = konst.] zeigt in sehr charakteristischer Weise Abb. 1 der sub Anm. 3 zitierten Arbeit.

# Über das System: Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion.

Von

**E. Abel**, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

*(Eingelangt am 18. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Jan. 1950.)*

Die wachsende Bedeutung, die dem im Titel genannten System in Hinblick auf Polymerisations- und sogenannte *Fenton*-Reaktionen[1] zukommt und die dauernde Beschäftigung der Literatur mit diesem System mag als Rechtfertigung gelten, nochmals[2] die Kinetik — wie ich sie zu überblicken glaube — der in diesem System sich abspielenden Reaktionen zu diskutieren.

Das Maß an experimenteller und literarischer Arbeit, das an das in Rede stehende System aufgewendet wird, muß offenbar auf eine gewisse Eigenart des letzteren zurückzuführen sein. Es will mir scheinen, daß diese Eigenart lediglich in dem etwa eine Million betragenden Verhältnis der numerischen Werte der beiden Konstanten gelegen ist, die das System charakterisieren: der Geschwindigkeitskonstante $k_1$ der Reaktion

$$k_1; \qquad H_2O_2 + 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2\,H_2O, \tag{1}$$

die auf üblichem Wege ermittelbar ist, und der Geschwindigkeitskonstante $k_2$* der $H_2O_2$-Katalyse in Gegenwart von Ferriion; die Konzentrationenabhängigkeit dieser Katalyse steht fest[3], ihre vollinhaltliche „Zerlegung" aber in die sie bedingenden Einzelreaktionen — im Wege der kinetischen Verfolgung der letzteren — entzieht[4] sich der experimentellen Sicherstellung.

---

[1] Siehe z. B. die interessanten Untersuchungen von *I. M. Kolthoff* und *A. I. Medalia*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3777, 3784, 3789 (1949).

[2] *E. Abel*, Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Eisensalze, Mh. Chem. **79**, 457 (1948); **80**, 776 (1949); im folgenden mit I und II bezeichnet.

[3] Über den Formalismus, die numerischen Werte der Konstanten, sowie über die Literatur siehe die in Anm. 2 zitierten Publikationen.

[4] Oder hat sich wenigstens bisher entzogen.

Demgemäß scheint mir die Hauptfrage die zu sein, welcher „Eisenion" als Partner enthaltenden $H_2O_2$-Reaktion diese Konstante $k_2$* weiterhin, d. h. abgesehen von dem zweifelfreien Anteil von (1), zuzuordnen sei. In I glaube ich gezeigt zu haben, daß es gerade der oben erwähnte Betrag des $\frac{k_1}{k_2^*}$-Verhältnisses ist, der diese weitere, an der Katalyse teilhabende Reaktion nicht zu experimentell verifizierbarer Auswirkung gelangen läßt. Wohl scheint rein formelgemäß die Art der $H^+$-Ionenabhängigkeit der mit $k_2$* laufenden $H_2O_2$-Zersetzung ein Mittel an die Hand zu geben, diesem das Reaktionsbild verschleiernden Umstande auszuweichen und die fragliche Reaktion der kinetischen Verfolgbarkeit zuzuführen, doch ist solcher Absicht eine nahe Grenze gesetzt, sollen Störungen durch Hydrolyse oder eintretende Heterogenität vermieden werden[5]. Andererseits aber ist es gerade diese $H^+$-Ionenabhängigkeit, die deutlich auf die Reaktion weist, der die $H_2O_2$-Katalyse mit entstammt: Ist $H_2O_2$ in (1) *oxydierend*, so offenbart die wohlbekannte *Haber*sche Theorie der $H^+$-Funktion in $H_2O_2$-Reaktionen die *reduzierende* Funktion von Wasserstoffsuperoxyd in der ergänzenden, mit zur Katalyse führenden $H_2O_2$-„Eisenion"-Reaktion, und wohl keine andere kann diese letztere sein als die folgende:

$$k_2; \quad H_2O_2 + 2\,Fe^{3+} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+ + O_2; \quad k_2 = \frac{k_2^*}{2}.^6 \qquad (2)$$

Gegen diesen doch so naheliegenden Gedankengang erheben jüngst *A. I. Medalia* und *I. M. Kolthoff*[7] den Einwand[8], „that the reaction between ferrous iron and hydrogen peroxide does not proceed stoichiometrically (equation 1) when hydrogen peroxide is present in much higher concentration than ferrous iron. The induced[9] decomposition of hydrogen peroxide, brought about by the reaction between hydrogen

---

[5] Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich auf homogenes System und auf jenen Aziditätsbereich, innerhalb dessen Hydrolyse der Eisensalze nicht in Betracht gezogen zu werden braucht.

[6] Man beachte — vom prinzipiellen Standpunkte — die Verschiedenheit von $[Fe^{3+}]$ in der mit $\frac{k_2^*}{2}$ und in der mit $k_2$ laufenden Reaktion; siehe I.

[7] J. Polymer Sci. 4, 377 (1949); insbesondere S. 385/386. Im Wege der mir freundlichst zugesandten Kopie des Manuskripts erhielt ich von dieser Arbeit vor deren Erscheinen, aber nach Ausarbeitung meiner Publikation Kenntnis; siehe II, Anm. 2.

[8] Auf Grund meiner vorläufigen Mitteilung, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 79 (1948).

[9] Der Ausdruck „induced" scheint mir nicht angemessen zu sein; die über die Stöchiometrie hinausgehende Zersetzung von $H_2O_2$ ist, nach meiner Ansicht, keineswegs eine gegenüber (1) und (2) gesondert verlaufende dritte Reaktion, sondern lediglich das Ergebnis der unabwendbaren Gleichzeitigkeit dieser beiden; siehe weiter unten.

peroxide and ferrous iron, must be taken into account in any mechanism for ferric iron catalysis in which the formation of ferrous iron is assumed."

Dieser Argumentation kann ich mich nicht anschließen. Das Gegeneinander von (1) und (2) bedingt, daß die Stöchiometrie zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalz *prinzipiell* unter *allen* Konzentrationsverhältnissen „gestört" ist; daß das Ausmaß dieser Störung analytisch merklich zu werden vermag, auch wenn die vorgelegten Konzentrationen dies nicht voraussehen lassen, glaube ich in I gezeigt zu haben. Ist die Störung — gemessen an den beiderseitigen Stöchiometrien — beiderseits eine quantitative, so liegt Katalyse — *Ferro-Ferriionen-Katalyse* — vor[10, 11].

So bleibt denn, soweit ich sehe, nur die Frage, ob Grund und Raum vorliegt für noch eine andere Art der Katalyse in dem in Rede stehenden System.

Eine solche — „Ferroionen-Katalyse" — ist in der Tat von *F. Haber* und *J. Weiß*[12] in Exemplifizierung der bereits erwähnten weittragenden Theorie *Habers* auf das System $H_2O_2$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ angenommen worden, zwischengeschaltet zwischen der Lieferung des OH-Radikals in der ersten und dem OH-Verbrauch in der zweiten Stufe von (1). Ich konnte in I zeigen, daß eine solche Annahme zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt; späterhin haben *J. R. Baxendale* und Mitarbeiter[13] deren Unhaltbarkeit gleichfalls erkannt. Bemühungen von *J. Weiß*[14], unter etwas abgeänderten Voraussetzungen den Bestand solcher Katalyse aufrechtzuerhalten, sowie radikalere Eingriffe in die Formulierung des diesbezüglichen Mechanismus seitens *Baxendales* und Mitarbeiter[13] konnten nicht zum Ziele führen[15], und so sollte, scheint mir, die Annahme dieser viel-

[10] Dieser Auffassung zunächst kamen wohl *W. C. Bray* und *M. H. Gorin* [Communication to the Editor, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2124 (1932)], doch darf man wohl deren Annahme, daß zu $FeO^{2+}$-Ion $Fe^{2+}$-Ion durch Wasserstoffsuperoxyd geschwindigkeitbestimmend oxydiert werde, in Hinblick auf zwischenzeitlich gewonnene Erkenntnisse über $H_2O_2$ als sehr unwahrscheinlich ansehen.

[11] Prinzipiell ist dieser Zustand naturgemäß erst nach unendlich langer Zeit erreicht; liegt er *praktisch* vor, so wären eventuelle Abweichungen von solcher Art eingetretener reiner Katalyse wohl lediglich zu Lasten der beiden sie bedingenden Reaktionen (1) und (2) zu buchen, sei es in Hinblick auf die tatächlich vorliegenden Konzentrationen ihrer Partner, sei es daß — erst unter extremen Konzentrationsbedingungen merklich — die Bimolarität ihrer Kinetik gewissen Verfeinerungen bedürftig sein sollte; das *Wesen* der Katalyse — als Ferro-Ferriionen-Katalyse — scheint mir durch solch allfällige Nebenumstände nicht berührt werden zu können.

[12] Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **147**, 332 (1934).

[13] *W. G. Barb, J. H. Baxendale, Philip George* und *K. R. Hargrave*, Nature (London) **163**, 692 (1949).

[14] In Mitarbeit mit *C. W. Humphrey*, Nature (London) **163**, 691 (1949).

[15] Siehe II, Anm. 2.

zitierten und vielerörterten Kettenreaktionskatalyse[16] aus der Literatur gestrichen werden[17].

## Zusammenfassung.

Die Kinetik der im System Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion sich abspielenden Reaktionen wird in Zusammenhalt mit früheren Darlegungen des Verfassers und in Entkräftung gelegentlicher Einwände diskutiert.

---

[16] Ich möchte bei dieser Gelegenheit vorschlagen, in Gegensatz zu Folgereaktionen nur solche Reaktionen als Kettenreaktionen zu bezeichnen, die einen Partner enthalten, dessen Formel in die betreffende stöchiometrische Formulierung mit einem stöchiometrischen Koeffizienten jeder beliebigen numerischen Größe eingesetzt werden kann, wie dies z. B. bei der oben diskutierten Reaktionenfolge, wenn diese zu Recht bestände, der Fall wäre:

$$x\,H_2O_2 + 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Fe^{3+} + (x+1)\,H_2O + \frac{x-1}{2}\,O_2;\ \lim x = \infty.$$

Hingegen (siehe die in Anm. 7 zitierte Arbeit, S. 379) beinhalten z. B. die von *W. C. Bray* und *M. H. Gorin* (l. c.) vorgeschlagenen Ansätze, sowie der Mechanismus der Ferro-Ferriionen-Katalyse *keine* Kettenreaktion.

[17] Den vielfachen, diese angebliche Katalyse betreffenden Diskussionen seitens *Medalia* und *Kolthoff* (l. c.) möchte ich mich nicht anschließen; insbesondere nicht dem einleitenden Satze der Synopsis (S. 396/397), der, scheint mir, dem gesamten Problem wenig förderlich ist; vgl. auch *I. M. Kolthoff* und *A. I. Medalia*, l. c. Auf Einzelheiten sei an dieser Stelle nicht eingegangen; bemerkt sei etwa, daß die Verfasser die *Bray-Gorin*sche Formulierung versehentlich (S. 380) unter Herausgreifung einer einseitigen Umsetzung der nach den genannten Autoren im Gleichgewicht befindlichen, also beiderseitig gleich schnellen $Fe^{3+} \rightarrow FeO^{2+}$-Reaktion diskutieren. Auch sei darauf hingewiesen, daß die durch den Pfeil angegebene Richtung der ersten Stufe von (2) [von den Verfassern mit (17) bezeichnet, S. 383]:

$$Fe^{3+} + HO_2^- \rightarrow Fe^{2+} + HO_2$$

die — in analytischem Sinne — gleichzeitige entgegengesetzte Richtung [von den Verfassern mit (17 $r$) bezeichnet] notwendig ausschließt; gemäß Formel (19), S. 383, läge diese Reaktion im Gleichgewicht vor $\left(\text{Gleichgewichtskonstante } \frac{k_{17}}{k_{17r}}\right)$, was ja ausgeschlossen ist.

# Verbrennungswärmen von organischen Peroxyden und verwandten Verbindungen.

Von

**J. W. Breitenbach** und **J. Derkosch.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 18. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Jan. 1950.)*

Im Hinblick auf die beobachteten großen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit organischer Peroxyde schien es uns wichtig, zu untersuchen, ob auch in den Energieumsetzungen der typischen Reaktionen der Peroxyde entsprechende Unterschiede auftreten.

Wir haben die Verbrennungswärme verschiedener Peroxyde sowie die Verbrennungswärme einiger verwandter Stoffe gemessen, die zur Berechnung der Standard-Reaktionsenthalpien ($\Delta H°$) folgender zwei Reaktionen notwendig sind:

I. Wasserstoffaufnahme

$$R_1—O—O—R_2 + H_2 = R_1—OH + R_2—OH;$$

II. Sauerstoffabspaltung

$$R_1—O—O—R_2 = R_1—O—R_2 + {}^1/_2\, O_2.$$

Die gemessenen Substanzen sind: Benzoylperoxyd, o-Toluylperoxyd, p-Toluylperoxyd, Cinnamoylperoxyd, 9-trans-Dekalinhydroperoxyd, 5-Tetralinhydroperoxyd, Benzoesäureanhydrid, o-Toluylsäureanhydrid, p-Toluylsäureanhydrid, Zimtsäureanhydrid, 9-trans-Dekalol, 5-Tetralol, o-Toluylsäure und p-Toluylsäure.

## 1. Experimentelles.

Es handelt sich meist um die gleichen Präparate, die wir auch zur Messung der UV-Spektren verwendet haben[1]; an der zitierten Stelle sind auch die nötigen präparativen Angaben gemacht. Der jodometrisch bestimmte Peroxydgehalt der einzelnen Präparate war: bei Benzoylperoxyd 99,7%, o-Toluylperoxyd 97,4%, p-Toluylperoxyd 99,1% und Cinnamoylperoxyd 100,0%.

Die o- und p-Toluylsäure wurden durch Sublimation eines Handelsproduktes rein erhalten; Schmp. der o-Verbindung 104,8° C, der p-Ver-

[1] *J. W. Breitenbach* und *J. Derkosch*, Mh. Chem. **81**, 530 (1950).

bindung 178,0° C. Die als Hilfssubstanz verwendete Bernsteinsäure war ein einmal umkristallisiertes technisches Produkt. Die zur Eichung des Kalorimeters verwendeten Substanzen waren „Präparate zu kalorimetrischen Zwecken" der Firma *Merck*-Darmstadt oder der Firma *Schering-Kahlbaum*. Sie hatten folgende Verbrennungswärmen pro Gramm: Benzoesäure 6322 cal, Paraffinum liquidum 10992 cal und Naphthalin 9568 cal.

Das Kalorimeter war in einem kleinen Raum aufgestellt, der mit einem temperaturgesteuerten Heizkörper auf 25° C gehalten wurde. Größere Schwankungen der Raumtemperatur machen sich bereits in einer Änderung der spezifischen Gangänderung bemerkbar. Da das Wasser im Mantel des Kalorimeters auch bei konstanter Raumtemperatur nicht genügend konstant zu halten ist (offenbar infolge Abstrahlungsverluste an die meist kältere Mauer), wurde mit einem *Höppler*schen Ultrathermostaten Wasser von 25° C $\pm$ 0,05° durch den Mantel des Kalorimeters gepumpt. Zur Rührung wurde ein Hubrührer verwendet, der 100 Hübe pro Min. ausführte. Um eine möglichste Konstanz der Hubzahl zu erreichen, wurde ein Wechselstrommotor großer Leistung verwendet, um so von Schwankungen der Netzspannung weitgehend unabhängig zu sein. Das Wasser, welches die Verbrennungsbombe, eine *Berthelot-Mahler*sche Bombe aus V 2 A-Stahl von *Jul. Peters*, Berlin, umgab, wurde in einem Thermostaten bereitet und hatte zu Beginn des Versuches 24,2 bis 24,3° C. Der kalorische Effekt des Zündstromes wurde mit einem entsprechend geschalteten Amperemeter und Voltmeter und Stoppuhr ermittelt. Zur Zündung wurde ein Platindraht, an dem ein feiner Baumwollfaden befestigt war, verwendet. Die Pille der Substanz lag auf dem etwas eingerollten Baumwollfaden oder war daran befestigt. Der Sauerstoffülldruck betrug 30 Atm. bei ungefähr 20° C.

Das verwendete *Beckmann*-Thermometer war von 0,1° zu 0,1° kalibriert. Der Meßbereich war so eingestellt, daß bei den in Betracht kommenden Temperaturanstiegen die Korrekturen an den einzelnen Temperaturablesungen der Vor- und Nachperiode gleich groß und überdies über einen größeren Bereich konstant waren. Die Ablesung erfolgte mit einem Kathetometer, dessen Okularmaßstab 0,01 Grade des Thermometers in 10 Teile teilte und so 0,0005 Grade genau bestimmen ließ. Die Ablesungen während des Versuches erfolgten alle 30 Sek. Ein Schutz des Thermometers vor Einflüssen durch die Körperwärme war nicht nötig, da der Abstand durch Verwendung des Kathetometers genügend groß war. Die Korrektur der einzelnen Temperaturablesungen erfolgte nach der Kaliberberichtigung des Thermometers, die Berechnung des gesamten Temperaturanstieges wurde nach *W. A. Roth*[2] vorgenommen. Der Gang der Vor- und Nachperiode war meist von Versuch zu Versuch konstant — und da immer solche Einwaagen gewählt wurden, die gleiche Temperaturanstiege ergaben, war auch die spezifische Gangänderung befriedigend konstant. Abweichungen in dieser scheinen in einer Schwankung der Raumtemperatur begründet zu sein. Als Verbrennungswärme für die verwendete Baumwolle wurden 3,89 cal/mg in Rechnung gesetzt. Da der verwendete Sauerstoff nicht stickstofffrei war, wurde die gebildete Salpetersäure durch Titration mit Sodalösung und Kongorot als Indikator bestimmt. Alle Wägungen wurden auf 0,01 mg genau ausgeführt.

Da die meisten Peroxyde im reinen Zustand nur unvollständig verbrennen[3], wurden sie mit Bernsteinsäure gemischt verbrannt. Durch Ver-

---

[2] *W. A. Roth*, Liebigs Ann. Chem. **373**, 249 (1910).

[3] *W. A. Roth* und *R. Lassé*, Z. Elektrochem. **30**, 607 (1924).

mischung der möglichst fein gepulverten Substanzen war aber eine genügend gleichmäßige Zusammensetzung nicht zu erreichen. Es wurde daher wie folgt verfahren: In einem Wägegläschen wurden ungefähr 0,2 g Peroxyd genau eingewogen, hierauf die Bernsteinsäure (diese muß nicht mit letzter Genauigkeit eingewogen werden), beide Substanzen mit einem Silberdraht gut durchmischt und unter peinlichster Vermeidung von Verstäuben der Substanz die Mischung möglichst quantitativ in die Pillenpresse eingebracht und die Pille gepreßt. Die nicht gepreßte Substanz wurde mit einem feinen Haarpinsel in das Wägegläschen zurückgebracht, dort in Essigsäureanhydrid gelöst und das Peroxyd jodometrisch bestimmt. Wiegt man nun die Pille, so kennt man die genaue Einwaage des Peroxyds und der Bernsteinsäure in der Pille. Die Fehler und Verluste beim Vermischen wurden so möglichst vermieden bzw. erfaßt.

Bei besonders heftig verbrennenden Peroxyden (o-Toluylperoxyd und Cinnamoylperoxyd) wurde zur weiteren Verminderung der Verbrennungsgeschwindigkeit ein gemessener Wassertropfen auf die Pille gesetzt. Mit der Verdünnung durch Bernsteinsäure darf man nämlich nicht zu weit gehen, da sonst die Genauigkeit der Messung stark vermindert wird. Eine Lösungswärme, hervorgerufen durch den aufgesetzten Wassertropfen, braucht nicht berücksichtigt zu werden, da dieser in die stark gepreßte Pille nicht eindringt. Nur mußte beim Einsetzen des Schälchens darauf geachtet werden, daß der Baumwollfaden nicht naß wurde, da sonst die Zündung versagte. Dekalin- und Tetralinhydroperoxyd wurden im ungemischten Zustand verbrannt. Rußspuren bei der Verbrennung der Acylperoxyde waren nicht größer als 0,2 mg, meist aber viel geringer. Die dadurch bedingte Korrektur war etwa 1 cal. War die Rußabscheidung größer, so wurde die Messung verworfen. Als Schälchen wurde ein flaches Platinschälchen verwendet, da die sonst verwendeten Quarztiegelchen infolge ihrer Größe manchmal zu Rußabscheidungen führten.

Es sei noch bemerkt, daß sich das o-Toluylperoxyd beim Verreiben in der Reibschale etwas zersetzt. Es wurde daher in so fein kristallinem Zustand dargestellt, daß es nicht mehr gepulvert werden mußte.

Gegen das Pressen in der Pastillenpresse waren alle Peroxyde, sowohl in reinem Zustand als auch mit Bernsteinsäure gemischt, völlig beständig.

## 2. Ergebnisse.

In Tabelle 1 sind die Wasserwerte des Kalorimeters angegeben. Die beiden Werte sind nicht identisch, da im Laufe der Versuche Passungen im Kalorimeter angebracht wurden, die zu einer Erhöhung der Masse des Kalorimeters und damit des Wasserwertes führten. In dieser und in der folgenden Tabelle bedeutet $\Delta T$ die Differenz zwischen dem ersten Wert der Nachperiode und dem letzten Wert der Vorperiode, $\Delta T_{\text{korr}}$ den nach *W. A. Roth* korrigierten gesamten Temperaturanstieg.

In Tabelle 2 sind die Verbrennungswärmen der einzelnen Substanzen zusammengestellt.

Tabelle 3 enthält die daraus berechneten molaren Größen. Die in Rechnung gesetzte Standardbildungsenthalpie von Wasser bei 25° C beträgt — 68,313 kcal, die des $CO_2$ — 94,03 kcal. Die in Spalte 4 an-

gegebenen $\Delta U°$-Werte sind nach *E. W. Washburn*[4] korrigiert. Die Korrektur wurde nach folgender Formel vorgenommen:

$$\% \text{ korr.} = -\frac{4{,}8\,a}{\Delta U_B}\left[\frac{-\Delta p}{p_1}\left(\frac{1}{x}+\frac{h}{x}\right)-\frac{h}{x}+0{,}96\,\frac{b-2\,c}{4\,a}-\right.$$
$$\left.-1{,}15-2{,}43\,b\,n+\frac{0{,}0057\,\Delta p}{a\,n\,p_1}\right],$$

die sich nur sehr geringfügig in den von *Washburn* verwendeten Koeffizienten unterscheidet (*Washburns* Versuchsbedingungen sind etwas von den von uns angewandten verschieden) und die nur mehr für die von uns verwandten Versuchsbedingungen gilt. Diese waren: Der Sauerstofffülldruck betrug 30 Atm. bei 20° C, die Menge des in die Bombe einpipettierten Wassers betrug 5 g und die Molenzahl des von Nebenreaktionen verbrauchten Sauerstoffs wurde vernachlässigt. Der dadurch bedingte Fehler ist sicher geringer als 0,01%. In der angegebenen Formel haben die Buchstaben die Bedeutung, die ihnen auch *Washburn* gibt. Die *Washburn*-Korrektur für die gemischt verbrannten Substanzen wurden ebenfalls nach der von *Washburn* angegebenen Formel berechnet.

Tabelle 1. Wasserwerte des Kalorimeters.

| Wasserwert I<br>Zur Eichung verwendete Substanz | Einwaage | $\Delta T$ | $\Delta T_{\text{korr}}$ | Wasserwert cal | Mittelwert der Wasserwerte cal |
|---|---|---|---|---|---|
| Benzoesäure | 0,66620 | 1,7675 | 1,7735 | 2385,4 | |
| | 0,62978 | 1,6760 | 1,6840 | 2378,9 | |
| | 0,63283 | 1,6780 | 1,6910 | 2380,9 | |
| Paraffinöl | 0,41085 | 1,8810 | 1,9035 | 2383,3 | |
| | 0,37660 | 1,7375 | 1,7420 | 2388,6 | |
| | 0,37593 | 1,7380 | 1,7410 | 2386,0 | |
| Naphthalin | 0,43038 | 1,7360 | 1,7390 | 2385,8 | |
| | 0,42812 | 1,7280 | 1,7310 | 2386,6 | |
| | | | | | 2384,4 ± 1,1 |
| Wasserwert II<br>Zur Eichung verwendete Substanz | | | | | |
| Benzoesäure | 0,65949 | 1,7380 | 1,7520 | 2394,1 | |
| | 0,66080 | 1,7460 | 1,7530 | 2398,8 | |
| | 0,64855 | 1,7090 | 1,7190 | 2401,6 | |
| | 0,66019 | 1,7325 | 1,7540 | 2398,3 | |
| | 0,64867 | 1,7110 | 1,7195 | 2400,2 | |
| | | | | | 2398,6 ± 1,3 |

[4] *E. W. Washburn*, Bur. Standards J. Res. **10**, 525 (1933).

Tabelle 2. Verbrennungswärmen.

| Substanz | Einwaage | Einwaage an Hilfssubstanz[6] | $\Delta T$ | $\Delta T_{korr}$ | Verbrennungswärme cal pro Gramm | im Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Benzoylperoxyd | 0,22250 | 0,84218 | 1,6715 | 1,6745 | 6445,4 | 6447,1 ± 1,3 |
| | 0,22176 | 0,84657 | 1,6735 | 1,6765 | 6446,2 | |
| | 0,22308 | 0,86043 | 1,6955 | 1,6985 | 6449,7 | |
| Benzoesäure-anhydrid | 0,59530 | — | 1,7255 | 1,7280 | 6880,5 | 6886,9 ± 6,3 |
| | 0,60340 | — | 1,7475 | 1,7500 | 6893,3 | |
| o-Toluylperoxyd[5] | 0,20029 | 0,90309 | 1,7190 | 1,7285 | 6962,4 | 6965,1 ± 4,0 |
| | 0,20129 | 0,90905 | 1,7255 | 1,7430 | 6960,2 | |
| | 0,20091 | 0,90611 | 1,7210 | 1,7360 | 6972,8 | |
| o-Toluylsäure-anhydrid | 0,55530 | — | 1,7095 | 1,7115 | 7327,3 | 7310,2 ± 9,5 |
| | 0,55351 | — | 1,7005 | 1,7030 | 7294,5 | |
| | 0,55097 | — | 1,6945 | 1,6980 | 7308,8 | |
| o-Toluylsäure[5] | 0,59457 | — | 1,6820 | 1,6955 | 6797,2 | 6795,6 ± 2,3 |
| | 0,60598 | — | 1,7160 | 1,7285 | 6798,6 | |
| | 0,60712 | — | 1,7190 | 1,7390 | 6791,0 | |
| p-Toluylperoxyd[5] | 0,20072 | 0,89771 | 1,7110 | 1,7220 | 7021,7 | 7018,9 ± 2,3 |
| | 0,20085 | 0,90386 | 1,7255 | 1,7380 | 7020,7 | |
| | 0,19987 | 0,90767 | 1,7245 | 1,7345 | 7014,5 | |
| p-Toluylsäure-anhydrid | 0,55173 | — | 1,6995 | 1,7025 | 7321,0 | 7322,1 ± 1,1 |
| | 0,55418 | — | 1,7085 | 1,7115 | 7323,2 | |
| p-Toluylsäure[5] | 0,61210 | — | 1,7340 | 1,7485 | 6803,3 | 6802,3 ± 1,2 |
| | 0,60795 | — | 1,7240 | 1,7370 | 6802,7 | |
| | 0,60261 | — | 1,7030 | 1,7210 | 6804,2 | |
| | 0,60903 | — | 1,7260 | 1,7380 | 6798,9 | |
| Cinnamoyl-peroxyd[5] | 0,19357 | 0,90186 | 1,7125 | 1,7260 | 7154,0 | 7170,6 ± 8,8 |
| | 0,19667 | 0,90521 | 1,7260 | 1,7400 | 7184,2 | |
| | 0,19612 | 0,90343 | 1,7205 | 1,7345 | 7173,5 | |
| Zimtsäure-anhydrid[5] | 0,56155 | — | 1,7615 | 1,7730 | 7516,0 | 7516,5 ± 0,5 |
| | 0,55870 | — | 1,7515 | 1,7640 | 7517,0 | |
| Dekalinhydro-peroxyd | 0,4202 | — | 1,5265 | 1,5370 | 8657,4 | 8650,9 ± 6,5 |
| | 0,4772 | — | 1,7375 | 1,7405 | 8638,0 | |
| | 0,50534 | — | 1,7550 | 1,7585 | 8657,4 | |
| Dekalol[5] | 0,43226 | — | 1,6945 | 1,7070 | 9398,0 | 9398,0 |
| Tetralinhydro-peroxyd | 0,5235 | — | 1,7550 | 1,7580 | 7960,5 | 7962,2 ± 6,2 |
| | 0,51915 | — | 1,7365 | 1,7395 | 7952,4 | |
| | 0,50534 | — | 1,6970 | 1,7005 | 7973,8 | |
| Tetralol | 0,47739 | — | 1,7405 | 1,7435 | 8667,2 | 8661,5 ± 5,7 |
| | 0,47696 | — | 1,7380 | 1,7405 | 8655,8 | |
| Bernsteinsäure | 0,78490 | 0,15169 | 1,6995 | 1,7025 | 3018,8 | 3016,9 ± 1,6 |
| | 0,79718 | 0,15455 | 1,7145 | 1,7295 | 3016,3 | |
| | 0,78623 | 0,16196 | 1,7485 | 1,7520 | 3021,5 | |
| | 0,78738 | 0,16142 | 1,7455 | 1,7485 | 3015,8 | |
| | 0,80526 | 0,15415 | 1,7355 | 1,7385 | 3012,1 | |

[5] Die Verbrennungswärmen dieser Substanzen wurden mit Wasserwert II bestimmt. — [6] Diese war bei Bernsteinsäure Paraffinöl, in allen anderen Fällen Bernsteinsäure.

Tabelle 3. Molare Verbrennungsenergien, -enthalpien und Bildungswärmen.

| Substanz | Molgewicht | Molare Verbrennungsenergie $\Delta U$ | $\Delta U$ korrigiert nach *Washburn* $\Delta U°$ | Standard-Verbrennungsenthalpie $\Delta H°$ | Standard-Bildungsenthalpie $\Delta H°_B$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Benzoylperoxyd ..... | 242,22 | — 1561,6 | — 1559,7 | — 1560,0 | — 98,0 |
| Benzoesäureanhydrid .. | 226,22 | — 1557,9 | — 1556,0 | — 1556,6 | — 101,4 |
| o-Toluylperoxyd..... | 270,27 | — 1882,5 | — 1880,3 | — 1881,2 | — 101,5 |
| o-Toluylsäureanhydrid . | 254,27 | — 1858,8 | — 1856,6 | — 1857,8 | — 124,9 |
| o-Toluylsäure ..... | 136,15 | — 925,2 | — 924,2 | — 924,8 | — 100,7 |
| p-Toluylperoxyd..... | 270,27 | — 1897,0 | — 1894,8 | — 1895,7 | — 87,0 |
| p-Toluylsäureanhydrid . | 254,27 | — 1861,8 | — 1859,6 | — 1860,8 | — 121,9 |
| p-Toluylsäure ..... | 136,15 | — 926,1 | — 925,1 | — 925,7 | — 99,8 |
| Cinnamoylperoxyd..... | 294,29 | — 2110,3 | — 2108,0 | — 2108,9 | — 61,8 |
| Zimtsäureanhydrid .... | 278,29 | — 2091,8 | — 2089,4 | — 2090,6 | — 80,1 |
| Dekalinhydroperoxyd .. | 170,25 | — 1472,8 | — 1471,7 | — 1473,8 | — 81,3 |
| Dekalol ..... | 154,25 | — 1449,6 | — 1448,6 | — 1451,0 | — 104,1 |
| Tetralinhydroperoxyd .. | 164,20 | — 1307,3 | — 1306,1 | — 1307,3 | — 42,9 |
| Tetralol ..... | 148,20 | — 1283,6 | — 1282,4 | — 1283,9 | — 66,3 |

Tabelle 4. Standardreaktionsenthalpien.

$\Delta H_I°$ $R_1—O—O—R_2 + H_2 = R_1—OH + R_2—OH$
$\Delta H_{II}°$ $R_1—O—O—R_2 = R_1—O—R_2 + {}^1/_2\,O_2$
$\Delta H_{III}°$ $R_1—O—R_2 + H_2O = R_1—OH + R_2—OH$

| $R_1$ | $R_2$ | $\Delta H°_I$ | $\Delta H°_{II}$ | $\Delta H°_{III}$ |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5CO—$ ..... | $R_1$ | — 83,9 | — 3,4 | — 12,2 |
| o-$C_6H_4CH_3CO—$ ..... | $R_1$ | — 99,9 | — 23,4 | — 8,2 |
| p-$C_6H_4CH_3CO—$ ..... | $R_1$ | — 112,6 | — 34,9 | — 9,4 |
| $C_6H_5CH:CHCO—$ ..... | $R_1$ | — 97,0 | — 18,9 | — 10,4 |
| $C_{10}H_{17}—$ ..... | H | — 91,1 | — 22,8 | — |
| $C_{10}H_{11}—$ ..... | H | — 91,7 | — 23,4 | — |

Allgemein wird die *Washburn*-Korrektur in ihrem Absolutbetrag um so größer, je sauerstoffreicher die untersuchte Verbindung ist und beträgt in unseren Fällen zwischen — 0,064% beim Paraffin und — 0,182% bei der Bernsteinsäure. Die Reaktionsenthalpien werden durch die *Washburn*-Korrektur wenig beeinflußt, da diese z. B. für Benzoesäureanhydrid und Benzoylperoxyd gleich viel, nämlich — 1,9 kcal ausmacht. Die Standardbildungsenthalpien würden aber durch ein Weglassen der *Washburn*-Korrektur um ungefähr 2% verfälscht werden. Die Korrekturen betragen unter den von *Washburn* angegebenenen Verbrennungsbedingungen ungefähr die Hälfte der Werte, die unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen angebracht werden müssen.

Tabelle 4 enthält die Standardreaktionsenthalpien der typischen Reaktionen sowie die Hydratationsenthalpien der untersuchten Anhydride.

### 3. Diskussion.

Zunächst fällt die Übereinstimmung der Reaktionsenthalpien beim Dekalin- und Tetralinhydroperoxyd auf. Der Umstand, daß das Dekalol bei 25° C fest, das Tetralol aber flüssig ist, verschlechtert zwar die Übereinstimmung etwas, aber nicht wesentlich.

Die bekannten Reaktionsenthalpien des Wasserstoffperoxyds stimmen damit ebenfalls bemerkenswert gut überein:

| | |
|---|---|
| Hydrierungsenthalpie ..... | — 91,4 kcal |
| Sauerstoff-Abspaltungsenthalpie ... | — 23,1 „ |

Diese Zahlen gelten für die Umwandlung des flüssigen Wasserstoffperoxyds in flüssiges Wasser; für das Wasserstoffperoxyd kann man aber auch die Enthalpien für die Gasphasereaktion berechnen. Sie ergibt sich für die Sauerstoffabspaltung zu — 24,2 kcal. Bei dieser nahen Übereinstimmung scheint es sinnvoll, aus der Sauerstoff-Abspaltungsenthalpie die Bindungsenergie der —O—O-Bindung im Peroxyd zu berechnen, was man unter der Voraussetzung kann, daß alle anderen Bindungsenergien in den beiden entsprechenden Verbindungen, z. B. Dekalinperoxyd und Dekalol, gleiche Werte besitzen. Für die —O—O-Bindungsenergie ergeben sich so 35 bis 36 kcal. Für die Spaltung der Peroxyde in die entsprechenden Radikale hat diese Zahl natürlich nur soweit Bedeutung, als man eine Resonanzstabilisierung der Radikale vernachlässigen kann.

In ungefährer Übereinstimmung mit diesen Werten stehen noch die am Cinnamoylperoxyd gefundenen, obwohl das Cinnamoylperoxyd neben dem o-Toluylperoxyd das reaktionsfähigste der hier untersuchten Peroxyde ist.

Ganz unerwartet groß sind aber die Unterschiede in den Reaktionsenthalpien, die beim Benzoylperoxyd und seinen Methylsubstitutionsprodukten auftreten.

Die erreichte Reproduzierbarkeit läßt es als ganz unwahrscheinlich erscheinen, daß es sich um Fehler bei den Verbrennungswärmen handelt. Besonders die hohen Absolutwerte der Enthalpien beim p-Toluylperoxyd können als sicher betrachtet werden, da dieses Peroxyd am besten von den untersuchten Acylperoxyden verbrennt und außerdem eine unvollständige Verbrennung ja nur zu zu kleinen Absolutwerten der Enthalpien führen kann.

Am eindrucksvollsten werden diese Unterschiede, wenn man auch hier aus der Sauerstoff-Abspaltungsenthalpie die —O—O-Bindungsenergie berechnet. Man erhält für

| | |
|---|---|
| Benzoylperoxyd ..... | 56 kcal |
| o-Toluylperoxyd..... | 36 „ |
| p-Toluylperoxyd..... | 24 „ |
| Cinnamoylperoxyd.... | 40 „ . |

Der tatsächliche Energiebedarf des Peroxydzerfalls in Lösung wird sich davon natürlich wieder um die Resonanzenergie der Radikale und die Lösungsenthalpie der beteiligten Stoffe unterscheiden; es scheint aber doch unmöglich zu sein, diese Zahlen mit dem beim Peroxydzerfall in Lösung auftretenden Aktivierungsenergien in Übereinstimmung bringen zu können. Diese sind unter bestimmten Bedingungen für

| | |
|---|---|
| Benzoylperoxyd .... | 30,1 kcal |
| o-Toluylperoxyd .... | 28,9 „ |
| p-Toluylperoxyd .... | 30,6 „ |
| Cinnamoylperoxyd .. | 25,8 „ .[7] |

Die in Tabelle 4 in der letzten Spalte angegebenen Hydratisationsenthalpien der Anhydride zeigen, daß auch diese deutlich von der Substitution abhängig sind.

Zu einer vollständigen thermodynamischen Behandlung der Peroxydreaktionen fehlt noch die Kenntnis der Entropien der beteiligten Stoffe. Besonders interessant wäre natürlich die Kenntnis der Entropieänderung bei der Hydrierung, da man damit die entsprechende freie Enthalpie $\Delta G^\circ$ und aus dieser das an einer reversiblen Elektrode zu erwartende Redoxpotential berechnen könnte. Nun liefert, wie bei anderen Hydrierungen, auch hier die Enthalpie sicher den bestimmenden Beitrag zur freien Enthalpie, während das Entropieglied viel weniger ins Gewicht fallen wird. Bei der Hydrierung von Benzochinon, Toluchinon und Thymochinon beträgt z. B. $-\Delta G^\circ$ rund 75% von $-\Delta H^\circ$, während bei der Hydrierung von Wasserstoffperoxyd zu Wasser $-\Delta G^\circ$ sogar 95% von $-\Delta H^\circ$ ausmacht. Übernehmen wir in erster Näherung den Bruchteil von 95% auch für unsere Peroxyde, so erhalten wir für die Redoxpotentiale von

| | | |
|---|---|---|
| Benzoylperoxyd..... | rund | 1,7 V |
| o-Toluylperoxyd ..... | „ | 2,0 „ |
| p-Toluylperoxyd ..... | „ | 2,3 „ |
| Cinnamoylperoxyd ..... | „ | 1,9 „ |

Diese gelten für Lösungen, die sowohl an Peroxyd als auch an der entsprechenden Säure gesättigt sind gegen eine Wasserstoffelektrode von

[7] Diese Zahlen sind dem unveröffentlichten Versuchsmaterial von *E. Kindl* entnommen.

gleichem pH. Will man das Potential für andere Konzentrationen berechnen, so muß man die Sättigungskonzentrationen in dem betreffenden Lösungsmittel kennen, wobei noch zu beachten ist, daß hier in die *Nernst*sche Gleichung das Quadrat der Säurekonzentration eingeht.

## Zusammenfassung.

Es werden die Verbrennungswärmen der folgenden Substanzen gemessen: Benzoylperoxyd, o- und p-Toluylperoxyd, Cinnamoylperoxyd, 9-trans-Dekalin- und 5-Tetralinhydroperoxyd, Benzoesäureanhydrid, o- und p-Toluylsäureanhydrid, Zimtsäureanhydrid, 9-trans-Dekalol, 5-Tetralol, o- und p-Toluylsäure.

Daraus werden die Standard-Reaktionsenthalpien für die Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff durch die Peroxydbindung, für die Abspaltung von einem halben Mol Sauerstoff aus der Peroxydgruppe und für die Hydratation der Anhydride berechnet.

# Über die Verbrennungswärme von Polystyrolen.

Von

**J. W. Breitenbach** und **J. Derkosch.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 21. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)*

Über die Verbrennungswärmen von Polystyrolen liegen schon einige Angaben vor[1, 2]. Diese reichen aber nicht aus zur Beantwortung der Frage, ob die bei verschiedener Polymerisationstemperatur erhaltenen Produkte sich in ihrer Verbrennungswärme unterscheiden. Die Möglichkeit struktureller Unterschiede zwischen Polymerisaten, die bei verschiedener Temperatur gebildet wurden, wurde ja verschiedentlich[3, 4] diskutiert und es schien möglich, daß solche Unterschiede, falls sie vorhanden sind, auch einen verschiedenen Energieinhalt bewirken.

Weiters ist es bekannt, daß Polystyrol außer in der normalen Form auch in einer inhomogenen Form (blumenkohlartig, pop-corn, usw.) auftreten kann[5, 6]. Ihre Bildung ist zwar an das Vorhandensein geringer Mengen einer Divinylverbindung bei der Polymerisation gebunden, durch die bemerkenswerte Wachstumsfähigkeit[7] der inhomogenen Polymerisate in reinem Styrol kann man es aber erreichen, daß man Produkte erhält, die praktisch reines Polystyrol sind. Die Verbrennungswärme dieser Polymerisate muß daher eventuell vorhandene Unterschiede im Energiegehalt gegen die normalen Polystyrole wiedergeben. —

---

[1] *W. v. Luschinsky*, Z. physik. Chem., Abt. A **182**, 384 (1938).

[2] *D. E. Roberts*, *W. W. Walton* und *R. S. Jessup*, J. Polymer Sci. **2**, 420 (1947).

[3] *M. L. Huggins*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1991 (1944).

[4] *H. Mark*, Analyt. Chem. **20**, 104 (1948).

[5] *H. Staudinger* und *E. Husemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1628 (1935).

[6] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **78**, 293 (1948).

[7] *J. W. Breitenbach*, *H. Preußler* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. **80**, 150 (1949).

Die normalen Polymerisate wurden aus reinem Styrol ohne jeden Zusatz durch Polymerisation bei verschiedener Temperatur hergestellt. Sie wurden nach der Polymerisation im Vak. von Monomeren befreit, in Methyläthylketon gelöst und mit Methanol ausgefällt und bei zirka 60° im Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was etwa eine Woche in Anspruch nahm. In Tabelle 1 sind alle Angaben bezüglich dieser Polymerisate zusammengestellt.

Tabelle 1. Polystyrole.

| Probe[8] | Polymerisationstemperatur in °C | Polymerisationsdauer in Stunden | Polymerisationsumsatz in % | Grundviskosität in Toluol $[\eta]$ | Mittleres Molgewicht osmotisch |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | 158 | 15,8 | 0,319 | 649000 |
| 2 | 100 | 6,75 | 14,6 | 0,147 | 240000 |
| 3 | 140 | 0,5 | 19,0 | 0,091 | 146000 |
| 4 | 140 | 7 | fast 100 | — | — |

Das zur Messung der Verbrennungswärme verwendete inhomogene Polymerisat, im folgenden mit der Nummer 5 bezeichnet, wurde auf folgende Weise gewonnen. Zuerst wurde Styrol mit einem Zusatz von 2,18% p-Divinylbenzol bei 100° unter Luftausschluß und ohne Peroxydzusatz polymerisiert. 0,0298 g dieses Polymeren wurden dann in reines Styrol eingebracht, wo es bei 20° wieder unter Luft- und Peroxydausschluß in 11 Tagen ein Gewicht von 2,308 g erreichte. Es hatte also sein 76,5faches Gewicht an Monostyrol angelagert. Die mittlere p-Divinylbenzolgehalt der zur Verbrennung gelangten Probe betrug daher 0,028%; infolge der langen Wachstumsdauer kann man annehmen, daß es praktisch keine freien p-Divinylbenzoldoppelbindungen mehr enthält. Es ist daher sicher zum energetischen Vergleich mit reinem Polystyrol in dem eingangs erwähnten Sinne geeignet. Das inhomogene Polymerisat war in den Polystyrollösungsmitteln unlöslich und quoll in Styrol auf sein 3,44faches Gewicht.

Die Durchführung der Verbrennung geschah in der gleichen Apparatur und in derselben Weise, die wir schon an anderer Stelle[9] ausführlich beschrieben haben. Es sei nur bemerkt, daß das inhomogene Polymerisat mit dem Wasserwert I, die normalen Polymerisate mit dem Wasserwert II bestimmt wurden.

Infolge seiner sperrigen Struktur läßt sich das inhomogene Polymerisat nicht so gut zu einer Pille pressen wie die normalen und es trat mitunter unvollständige Verbrennung auf, da Teile der Pille weggeschleudert wurden; solche Messungen wurden verworfen.

Die Ergebnisse der Messungen und ihrer Auswertung sind in Tabelle 2 und 3 enthalten.

Es zeigt sich, daß in dem untersuchten Bereich die Verbrennungsenthalpie der normalen Polymerisate *unabhängig von der Polymerisations-*

[8] Die Proben waren die gleichen, die von *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank* [Mh. Chem. 81, 570 (1950)] für osmotische und Viskositätsmessungen verwendet wurden. Siehe dort auch die diesbezüglichen Angaben.

[9] *J. W. Breitenbach* und *J. Derkosch*, Mh. Chem. **81**, 689 (1950).

Tabelle 2. Verbrennungswärmen von Polystyrol.

| Probe | Einwaage | $\Delta T$ | $\Delta T_{korr}$ | Verbrennungswärme pro Gramm | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | im Mittel |
| 1 | 0,40942 | 1,6940 | 1,7065 | 9936,8 | 9940,4 ± 4,8 |
| | 0,41240 | 1,7115 | 1,7230 | 9949,5 | |
| | 0,41397 | 1,7095 | 1,7220 | 9934,8 | |
| 2 | 0,41356 | 1,7100 | 1,7250 | 9932,6 | 9933,0 ± 3,0 |
| | 0,41453 | 1,7185 | 1,7305 | 9928,0 | |
| | 0,41282 | 1,7100 | 1,7220 | 9938,5 | |
| 3 | 0,41340 | 1,7100 | 1,7250 | 9936,8 | 9935,6 ± 1,2 |
| | 0,41180 | 1,7055 | 1,7175 | 9934,4 | |
| 4 | 0,41272 | 1,7125 | 1,7225 | 9933,2 | 9936,4 ± 1,9 |
| | 0,41005 | 1,6970 | 1,7125 | 9939,6 | |
| | 0,41187 | 1,7070 | 1,7190 | 9939,8 | |
| | 0,41269 | 1,7115 | 1,7240 | 9933,0 | |
| 5 | 0,41813 | 1,7555 | 1,7585 | 9967,4 | 9953,6 ± 7,4 |
| | 0,41891 | 1,7555 | 1,7585 | 9951,2 | |
| | 0,41745 | 1,7490 | 1,7520 | 9942,2 | |

Tabelle 3. Verbrennungsenergien und -enthalpien in kcal/Grundmol.

| Probe | Verbrennungsenergie/Grundmol | | Verbrennungsenthalpie pro Grundmol $\Delta H°$ | Standard-Bildungsenthalpie pro Grundmol $\Delta H°_B$ |
|---|---|---|---|---|
| | $\Delta U$ | korrigiert nach *Washburn* $\Delta U°$ | | |
| 1 | — 1035,3 | — 1034,4 | — 1035,6 | 10,1 |
| 2 | — 1034,5 | — 1033,6 | — 1034,8 | 9,3 |
| 3 | — 1034,7 | — 1033,8 | — 1035,0 | 9,5 |
| 4 | — 1034,8 | — 1033,9 | — 1035,1 | 9,6 |
| 5 | — 1036,6 | — 1035,7 | — 1036,9 | 11,4 |

temperatur ist. Sie beträgt im Mittel — 1035,1 kcal/Grundmol[10]. Die Standardbildungsenthalpie des Polystyrols ist daher 9,6 kcal/Grundmol. Von den in der Literatur vorhandenen Werten stimmt der von *Luschinsky*[1] an einem bei 180° gebildeten, unfraktionierten Polymerisat gemessene ($\Delta U$ = — 1034,8 kcal) mit unseren Werten vollkommen überein. Dagegen liegen die von *Roberts*, *Walton* und *Jessup*[2] an zwei gereinigten technischen Polystyrolen gemessenen Werte um etwa 0,1% niedriger ($\Delta H°$ = = — 1033,9 kcal). Nun ist wohl die Meßgenauigkeit der amerikanischen Autoren größer als bei uns, es scheinen aber die von ihnen verbrannten Polystyrole nicht so gut definiert zu sein wie unsere Präparate.

[10] Der im Handbuch der Katalyse, Bd. VII/1, S. 314, mitgeteilte $\Delta U$-Wert von — 1025 kcal, der auf Messungen von *A. Maschin* beruht, ist aus unbekannten Gründen zu niedrig und durch den hier bestimmten von — 1034,3 kcal zu ersetzen.

Die Frage, ob dieser Umstand für den geringen Unterschied verantwortlich ist, müssen wir vorderhand noch offen lassen.

Aus unseren Versuchen und der Standardverbrennungsenthalpie des Monostyrols[2] $\Delta H^\circ = -1050{,}38$ kcal ergibt sich die Standardpolymerisationsenthalpie

$$(C_8H_8)_{fl} = \frac{1}{n}\,(C_8H_8)_{n_{fest}}$$

bei 25° C und 1 Atm. zu — 15,3 kcal.

Infolge der Unabhängigkeit des Energieinhaltes des Polystyrols von seiner Entstehungstemperatur ist die Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsenthalpie durch die Differenz der Wärmekapazität von Mono- und Polystyrol gegeben. Nach *Roberts*, *Walton* und *Jessup*[2] ist bei 27,5° C die Molwärme des Styrols 43,5 cal/Mol.grad, die des Polystyrols 30,7 cal/Grundmol.grad. Darnach beträgt in der Nähe der Raumtemperatur die Polymerisationsenthalpie $-15300 - 12{,}8\,(25 - t)$ cal. Das heißt, selbst über einen Temperaturbereich von 10° ist ihre Änderung experimentell kaum nachweisbar. Die Polymerisationsenthalpie bei unvollständiger Polymerisation, also z. B. am Anfang der Polymerisation, ergibt sich mit der von *Roberts*, *Walton* und *Jessup* bestimmten Lösungsenthalpie des Polymeren in Monostyrol (— 0,86 kcal/Grundmol) und mit unseren Enthalpiewerten zu — 16,2 kcal pro Mol Umsatz. Die Kenntnis der spezifischen Wärme ermöglicht es damit anzugeben, welche Temperaturzunahme des Systems bei adiabatischem Polymerisationsverlauf stattfinden muß. Es ergibt sich bei 25° C für den Reaktionsbeginn eine Temperaturzunahme von 3,7° auf 1% Umsatz.

Die Verbrennungswärme des inhomogenen aufgewachsenen Polymerisates ist knapp außerhalb der Fehlergrenze höher als die der anderen Polystyrole. Die Bildung der inhomogenen Polymerisate ist energetisch ungünstiger als die der normalen Polymerisate. Dieses Ergebnis kann man aus dem Reaktionsmechanismus der inhomogenen Polymerisation, wie er sich aus den kinetischen Messungen ergeben hat[7], ohne weiteres verstehen. Das Wachstum dieser inhomogenen Polymerisate in reinem Styrol erfolgt nämlich so, daß im flüssigen Styrol thermisch gestartete Ketten während ihres Wachstums mit einer am inhomogenen Polymerisat befindlichen Doppelbindung (die von einem mit seiner anderen Doppelbindung bei der Entstehung des inhomogenen Polymerisates in dieses eingebauten Divinylbenzol herstammt) reagiert und so selbst ein Bestandteil desselben wird.

Diese an das Gerüst des inhomogenen Polymerisates gebundene wachsende Kette lagert nun weiteres Monomeres an, und zwar sehr lange, da infolge der räumlichen Fixierung der wachsenden Kette die Abbruchsreaktion mit einer zweiten wachsenden Kette sehr unwahrscheinlich geworden ist. Auch die eingelagerten Monomeren können aus dem

gleichen Grund nicht wie bei der normalen Polymerisation ihre energetisch günstigsten Stellungen einnehmen, und dieser Umstand wäre für den höheren Energieinhalt der aufgewachsenen Polymeren verantwortlich.

## Zusammenfassung.

1. Es wurde die Verbrennungswärme von Polystyrolen, die bei 60, 100 und 140° C durch isotherme Polymerisation von reinem Styrol gebildet wurden, gemessen. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist keine Abhängigkeit der Verbrennungswärme von der Polymerisationstemperatur vorhanden. Der Mittelwert für die Standardverbrennungsenthalpie beträgt $\Delta H° = -1035{,}1$ kcal/Grundmol.

2. Für ein inhomogenes Polymerisat beträgt $\Delta H° = -1036{,}9$ kcal/Grundmol.

# Hemmwirkungen verschiedener Chinone auf einige Phosphomonoesterasen tierischen Ursprungs.

(XVIII. Mitteilung über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.)

Von

**O. Hoffmann-Ostenhof** und **Elisabeth Putz.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 9. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Febr. 1950.)*

In der XI. Mitteilung dieser Reihe[1] haben wir über die Hemmwirkungen verschiedener Chinone auf einige Phosphomonoesterasen der Hefe berichtet. Es erschien uns nun von Interesse zu untersuchen, ob sich auch tierische Phosphomonoesterasen in ähnlicher Weise verhalten wie die entsprechenden Enzyme der Hefe.

Ein Hinweis auf eine Hemmwirkung von Chinonen auf tierische Phosphatasen findet sich bereits bei *Sizer*[2], welcher berichtet, daß eine Anzahl oxydierender Substanzen, darunter auch *p*-Benzochinon, vier verschiedene Phosphomonoesterasen tierischen Ursprungs zu hemmen imstande sind. Die von *Sizer* untersuchten Fermente waren drei Phosphomonoesterasen mit alkalischem Wirkungsoptimum, und zwar das Ferment der Rinderniere, dasjenige der Rinderlunge und die Milchphosphatase, sowie das im sauren Bereich optimal wirkende Enzym der Rinderniere.

Für unsere Versuche haben wir nun die folgenden Fermente ausgewählt: die alkalische Phosphomonoesterase der Pferdeniere, die Serumphosphatase, sowie die Phosphatase des männlichen Harns. Diese Auswahl wurde deshalb getroffen, weil uns die Ausgangsmaterialien für die genannten Fermente zur Verfügung standen und auch, weil wir hofften, auf diese Art Aufschluß über das Verhalten aller isodynamer Gruppen der Phosphomonoesterasen[3] zu erhalten, von welchen wir bei unseren früheren Versuchen[1] bereits die Typen $A_{III}$ und $A_{IV}$ in bezug auf ihre Hemmbarkeit durch Chinone untersucht hatten.

---

[1] Mh. Chem. **79**, 421 (1948).
[2] J. biol. Chemistry **145**, 405 (1942).
[3] Vgl. *S. J. Folley* und *H. D. Kay*, Ergebn. Enzymforsch. **5**, 159 (1936).

## Methodik.

*Gewinnung der Fermentpräparate.* Die Darstellung der alkalischen Nierenphosphatase erfolgte genau nach den Angaben von *Albers* und *Albers*[4]. Als Ausgangsmaterial diente frische Pferdeniere. Für die Versuche mit der Serumphosphatase wurde frisches Pferdeserum, für diejenigen mit der Harnphosphatase männlicher Normalharn verwendet.

*Substrate.* Als Substrate fanden Phenolphthaleinphosphat, Phenolphosphat und $\beta$-Glycerophosphat Verwendung. Diese Präparate wurden sämtlich im hiesigen Laboratorium synthetisiert.

*Durchführung der Hemmungsversuche.* Diese erfolgte in gleicher Weise, wie in unserer früheren Mitteilung beschrieben[1], nur wurde für die alkalischen Fermente auch die Meßmethodik von *Huggins* und *Talalay*[5] (Substrat: Phenolphthaleinphosphat) angewandt.

## Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Hemmungsversuche mit den drei verschiedenen Fermenten sind in den Tabellen 1, 2 und 3 wiedergegeben.

Tabelle 1. Prozentuelle Hemmung der Aktivität der alkalischen Phosphomonoesterase aus Pferdenieren durch Chinone. pH 8,5 (Ammonchlorid-Ammoniak nach *Michaelis*); 30°, Versuchsdauer 30 Min.; Substrat: Phenolphthaleinphosphat (Kontrollversuche mit Phenolphosphat und $\beta$-Glycerophosphat).

| Substanz | Prozentuelle Hemmung der Spaltung bei verschieden molarer Konzentration der Hemmstoffe | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $4 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| p-Benzochinon | 25 | 10 | 4 | — |
| Toluchinon | 32 | 10 | 4 | — |
| m-Xylochinon | — | 30 | 18 | — |
| p-Xylochinon | — | 28 | 13 | — |
| 5-Methoxytoluchinon | — | 2 | 0 | — |
| Thymochinon | — | 4 | 0 | — |
| p-Dichlorbenzochinon | — | — | 2 | — |
| 1,4-Naphthochinon | — | — | 10 | — |
| 1,2-Naphthochinon | — | — | — | 23 |
| 2-Chlor-1,4-naphthochinon | — | — | 16 | — |
| 2-Methyl-1,4-naphthochinon | — | — | 6 | — |
| 2-Oxy-3-chlor-1,4-naphthochinon | — | 16 | 12 | — |
| Lawson | — | — | 4 | — |
| Naphthazarin | — | — | — | 0 |

*Anmerkung zu Tabelle 1.* Das verhältnismäßig niedrige pH der Versuche, welches vom für die Wirkung des Fermentes optimalen Wert 9,2 abweicht, wurde wegen der großen Empfindlichkeit der Chinone gegenüber alkalischen Lösungen gewählt. Trotzdem müssen wir annehmen, daß die zersetzlicheren unserer Substanzen (besonders p-Benzochinon und Toluchinon) auch unter den gewählten Bedingungen teilweise während des Versuches zerstört werden, so daß hier eine gewisse Ungenauigkeit der Messungen anzunehmen ist.

[4] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **232**, 165, 189 (1935).
[5] J. biol. Chemistry **159**, 399 (1945).

Tabelle 2. Prozentuelle Hemmung der phosphatatischen Wirkung von Pferdeserum durch Chinone. pH 9,2 (Ammonchlorid-Ammoniak); sonstige Bedingungen wie in Tabelle 1.

| Substanz | Prozentuelle Hemmung der Spaltung bei verschieden molarer Konzentration der Hemmstoffe | | |
|---|---|---|---|
| | $4 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| p-Benzochinon | 22 | 10 | — |
| Toluchinon | 22 | 9 | — |
| m-Xylochinon | 21 | 11 | — |
| p-Xylochinon | 22 | 10 | — |
| 5-Methoxytoluchinon | 4 | 0 | — |
| Thymochinon | 3 | 0 | — |
| p-Dichlorbenzochinon | — | 4 | — |
| 1,4-Naphthochinon | — | 7 | — |
| 1,2-Naphthochinon | — | — | 16 |
| 2-Chlor-1,4-naphthochinon | — | 9 | — |
| 2-Methyl-1,4-naphthochinon | — | 6 | — |
| 2-Oxy-3-chlor-1,4-naphthochinon | 19 | 10 | — |
| Lawson | — | 3 | — |
| Naphthazarin | — | — | 0 |

*Anmerkung zu Tabelle 2.* Bei den hier berichteten Versuchen wurde zur Vermeidung der Chinonzersetzung nach einer von der bei Tabelle 1 beschriebenen verschiedenen Technik gearbeitet. Der Hemmstoff wurde vor Zugabe des Substrats und der Pufferlösung 30 Min. auf die Fermentlösung einwirken gelassen. Kontrollversuche mit der oben beschriebenen Methodik ergaben weitgehende Übereinstimmung.

Tabelle 3. Prozentuelle Hemmung der im sauren Gebiet vorhandenen phosphatatischen Wirkung männlichen Normalharns durch Chinone. pH 5,5 (Citrat-HCl-Puffer nach *Sørensen*); sonstige Bedingungen wie in Tabelle 1.

| Substanz | Prozentuelle Hemmung der Spaltung bei verschieden molarer Konzentration der Hemmstoffe | | |
|---|---|---|---|
| | $4 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| p-Benzochinon | 29 | 15 | — |
| Toluchinon | 23 | 13 | — |
| m-Xylochinon | 20 | 8 | — |
| p-Xylochinon | 21 | 9 | — |
| 5-Methoxytoluchinon | 5 | 0 | — |
| Thymochinon | 4 | 0 | — |
| p-Dichlorbenzochinon | — | 9 | — |
| 1,4-Naphthochinon | — | 9 | — |
| 1,2-Naphthochinon | — | — | 15 |
| 2-Chlor-1,4-naphthochinon | — | 6 | — |
| 2-Methyl-1,4-naphthochinon | — | 2 | — |
| 2-Oxy-3-chlor-1,4-naphthochinon | 12 | 8 | — |
| Lawson | — | 8 | — |
| Naphthazarin | — | — | 0 |

## Diskussion.

Unsere Versuche zeigen, daß sich alle drei untersuchten Fermente in ziemlich gleichartiger Weise durch Chinone hemmen lassen. Dies ist insoweit erstaunlich, als wir in der Nierenphosphatase nach *Albers* ein verhältnismäßig hoch gereinigtes Enzympräparat vor uns haben, während die Serumphosphatase und die Harnphosphatase in völlig ungereinigtem Zustand verwendet wurden. Außerdem ist die Harnphosphatase von den anderen beiden Enzymen durch ihr pH-Optimum im sauren Gebiet unterschieden, so daß auch hier ein Unterschied zu erwarten gewesen wäre. Ein Vergleich mit den seinerzeit[1] bei den Hefephosphatasen erhaltenen Werten zeigt, daß auch die Oberhefenphosphatase mit dem pH-Optimum von 4,0 sich in ganz ähnlicher Weise wie die drei hier beschriebenen Fermente verhält. Die recht geringen Unterschiede sind nur quantitativer Natur; bemerkenswert ist, daß in allen Fällen das 1,2-Naphthochinon in sehr hoher Verdünnung noch einen starken Effekt ergibt und daß allgemein die Reihung der einzelnen Hemmstoffe nach ihrer Wirksamkeit bei allen vier Fermenten eine ziemlich gleichartige ist. Wie wir schon in der früheren Mitteilung[1] erwähnt haben, scheint die $\alpha$-Glycerophosphatase der Hefe ein gegenüber Chinonen empfindlicheres System darzustellen als die anderen beschriebenen Fermente, aber auch hier dürften die Unterschiede mehr quantitativer als qualitativer Natur sein.

Wir haben nunmehr Phosphomonoesterasen aller vier bisher bekannten Klassen untersucht. Von den hier besprochenen Fermenten gehören dem Typus $A_I$ nach *Folley* und *Kay*[3] die alkalische Nierenphosphatase und die Serumphosphatase an. Von der ebenfalls zu dieser Klasse gehörenden alkalischen Phosphatase der Oberhefe, welche wir kürzlich isolieren und konzentrieren konnten[6], sei hier nur kurz erwähnt, daß ihre Chinonempfindlichkeit derjenigen der Nierenphosphatase sehr ähnlich ist. Dem Typus $A_{II}$ gehört die Harnphosphatase mit dem pH-Optimum 5,5 an; Typus $A_{III}$ und Typus $A_{IV}$ werden durch die seinerzeit[1] untersuchten Hefefermente repräsentiert. Die Übereinstimmungen der Chinonhemmungen lassen darauf schließen, daß bei allen Typen der Phosphomonoesterasen die durch Chinone bewirkten Hemmungen in gleicher Weise zustande kommen, wobei allerdings über den Mechanismus dieser Erscheinungen noch nichts ausgesagt werden kann. Festzustehen scheint aber jedenfalls, daß es sich hier nicht um eine Reaktion mit Sulfhydrylgruppen handelt, da die für Sulfhydrylgruppen spezifischen Reagenzien, wie Jodessigsäure und Porphyrexin, auf die vier verschiedenen isodynamen Typen der Phosphomonoesterasen keine derartigen Wirkungen ausüben, daß man annehmen könnte, daß die SH-Gruppen für die Aktivität der Fermente eine wesentliche Rolle spielen.

[6] Exper. 4, 352 (1948); Festschr. für *P. Karrer*, S. 11, Zürich 1949.

## Zusammenfassung.

Es wurde die Wirkung verschiedener Chinone auf drei Phosphomonoesterasen tierischen Ursprungs, die alkalische Nierenphosphatase, die Serumphosphatase und die Harnphosphatase, untersucht. Die Ergebnisse zeigen gemeinsam mit den Resultaten einer früheren Untersuchung, daß die Chinone in weitgehend gleichartiger Weise auf alle Typen der Phosphomonoesterasen einwirken, was den Schluß zuläßt, daß der Mechanismus dieser Hemmungen identisch ist. Über die Art dieses Mechanismus kann noch nichts ausgesagt werden.

# Zur Kenntnis der im sauren Gebiet optimal wirksamen Phosphomonoesterase aus Oberhefe.

(V. Mitteilung über Phosphatasen der Hefe.[1])

Von

**O. Hoffmann-Ostenhof, H. Moser** und **Felicitas Neumann.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 9. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Febr. 1950.)*

In der IV. Mitteilung dieser Reihe[1] wurde über die Konzentrierung der bei pH 4,1 optimal wirksamen Phosphomonoesterase der Oberhefe berichtet. In Verfolgung dieser Arbeit gelang es uns nun, die Wirksamkeit unserer Fermentpräparate auf mehr als das Dreißigfache zu steigern. Wir unternahmen es außerdem, die Substratspezifität dieser hochgereinigten Fermentpräparate sowie ihr Verhalten gegenüber verschiedenen Effektoren zu untersuchen.

## Methodik.

*Gewinnung der Fermentpräparate.* Als Ausgangsmaterial wurde eine als „Prima" bezeichnete Anstellhefe, welche wir sowohl von der Ottakringer Brauerei, Wien XVI, wie auch von den Mautner-Markhoffschen Preßhefefabriken, Wien XI, erhielten, verwendet, wofür wir den beiden Firmen unseren Dank aussprechen. Gewöhnliche Bäckerhefe erwies sich als sehr enzymarm. Auch die erwähnte Anstellhefe verhielt sich in ihrem Enzymgehalt und der Loslösbarkeit des Ferments von den Zellbestandteilen sehr unterschiedlich, selbst wenn sie nach den Angaben der Firmen aus dem gleichen Stamm gezüchtet worden war.

Die Hefe wurde über Nacht in ausgebreitetem Zustand in eine Kühltruhe gebracht (— 15 bis — 20°), am Morgen auftauen gelassen und dann in Wasser suspendiert und mit gut gereinigtem Sand in einer Kugelmühle 4 bis 5 Stdn. lang verrieben. Bei sehr fest an den Zellbestandteilen haftendem Enzym wurde eine Vorautolyse mit Ätherdampf durchgeführt. Wir ließen

[1] Als frühere Mitteilungen dieser Reihe gelten:
I. *O. Hoffmann-Ostenhof* und *E. Putz,* Mh. Chem. **79,** 421 (1948);
II. *O. Hoffmann-Ostenhof, H. Moser* und *E. Putz,* Experientia **4,** 352 (1948);
III. Dieselben, Festschrift für *P. Karrer,* S. 11, Zürich 1949;
IV. *O. Hoffmann-Ostenhof* und *E. Putz,* Mh. Chem. **80,** 433 (1949).

die Hefe über Nacht in Ätherdampf stehen, wodurch die Zellmembran völlig aufgelöst und dadurch das Angreifen des Autolysenmittels erleichtert wurde. In die so erhaltene Mischung wurde Toluol (1 : 10) eingerührt. Die Toluolautolyse wurde bei 20° durchgeführt, die Dauer war 16 bis 20 Stdn., das pH der Mischung bei Autolysenbeginn 7,0.

Die Autolysensäfte wurden 4 Stdn. lang gegen Leitungswasser dialysiert, darauf zentrifugiert und dann das Zentrifugat mit Acetatpuffer von pH 5,0 im Verhältnis 1 : 1 versetzt. Die Mischung ließen wir 12 bis 16 Stdn. stehen (0°) und befreiten sie dann durch Zentrifugieren von den ausgefallenen inerten Stoffen.

Die so erhaltene Rohlösung wurde dann mit Methanol im Verhältnis 1 : 1 bei 0° versetzt, die Mischung 2 Stdn. im Eiskasten stehen gelassen und dann abzentrifugiert. Darnach versetzten wir den Niederschlag mit wenig Wasser, schüttelten 3 Stdn. und zentrifugierten wieder ab. Das Ferment befindet sich dann in der überstehenden Lösung, welche klar ist und einen braungelben Farbton zeigt.

Die höchste erreichte Anreicherung war 1600 Phosphatase-Einheiten (PE) nach *Albers*[2] pro ccm bei einem Stickstoffgehalt von 2,3 bis 2,5 mg N pro ccm. Das entspricht 640 PE/mg N. Die Beständigkeit der Lösungen ist sehr gering; auch bei Stehen im Eisschrank nimmt die Aktivität der Präparate im Laufe einer Woche auf ein Siebentel ab.

*Substrate.* Als Substrate wurden Phenolphosphat, Phenolphthaleinphosphat, $\alpha$-Glycerophosphat und $\beta$-Glycerophosphat verwendet. Alle diese Präparate wurden im hiesigen Laboratorium synthetisiert.

*Aktivitätsmessungen.* Die Messungen der Aktivität der Enzympräparate erfolgten bei Verwendung von Phenolphthaleinphosphat nach der Methode von *Huggins* und *Talalay*[3]; in allen anderen Fällen wurde nach *Fiske* und *Subbarow*[4] (Modifikation von *Teorell*[5]) verfahren.

## Ergebnisse und Diskussion.

Wie bereits erwähnt wurde, gelang es, mit der beschriebenen Isolierungsmethode ein Fermentpräparat zu gewinnen, welches eine Aktivität von 640 PE/mg N zeigte. Dies ist die bisher höchste bei einer aus Hefe gewonnenen Phosphatase festgestellte Aktivität. Wir nehmen trotzdem an, daß unser Enzympräparat noch beträchtliche Mengen an inerten Proteinen enthält. Versuche zur Kristallisation des Ferments waren bisher erfolglos.

Das Ferment konnte mit der beschriebenen Methodik durchaus nicht immer aus Oberhefe in entsprechender Menge und Konzentration erhalten werden. Die von den beiden Firmen bezogenen Hefen enthielten sehr stark wechselnde Mengen an Enzym und unterschieden sich auch wesentlich in der Loslösbarkeit des Ferments von den festen autolyseresistenten Bestandteilen der Hefezelle. Es scheinen hier zwei Faktoren eine Rolle zu spielen: erstens liegt das Ferment in verschiedenen Hefe-

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **232**, 165 (1935).
[3] J. biol. Chemistry **159**, 399 (1945).
[4] J. biol. Chemistry **66**, 375 (1925).
[5] Biochem. Z. **230**, 1 (1931); **232**, 485 (1931).

rassen in verschiedenen Mengen und auch in einem verschiedenen Bindungszustand an die Zellelemente vor und zweitens dürften für die Enzymmenge ebenso wie für die Loslösbarkeit auch relativ geringe Veränderungen der Züchtungsbedingungen, wie z. B. stärkere oder schwächere Belüftung und ähnliches, eine große Rolle spielen. Leider stehen uns im hiesigen Laboratorium nicht die Möglichkeiten zur Verfügung, entsprechend große Mengen Hefe, wie sie für die Isolierung benötigt werden, unter Standardbedingungen zu züchten.

Die Versuche über die Substratspezifität und die pH-Abhängigkeit des Enzyms sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. pH-Abhängigkeit der Spaltung verschiedener Substrate durch die saure Oberhefenphosphomonoesterase. Pufferung: m/5-Natriumacetat-Essigsäure; 20°; willkürlich gewählte Relativeinheiten.

| Substanz | pH | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3,19 | 3,5 | 3,8 | 4,1 | 4,4 | 4,7 | 5,1 |
| $\beta$-Glycerophosphat ..... | — | 37 | 60 | 90 | 75 | — | — |
| $\alpha$-Glycerophosphat ..... | — | — | 3 | 4 | 8 | 12 | 12 |
| Phenolphosphat ..... | 38 | 73 | 83 | 89 | 93 | 85 | 47 |
| Phenolphthaleinphosphat .. | — | 36 | 105 | 186 | 126 | 93 | — |

Das vom Ferment am schnellsten gespaltene Substrat ist also Phenolphthaleinphosphat; hier ist das pH-Optimum der Spaltung recht scharf bei 4,1. $\beta$-Glycerophosphat und Phenolphosphat werden bei dem für sie optimalen pH etwa im gleichen Ausmaß hydrolysiert; wir finden aber bei Phenolphosphat ein verhältnismäßig breites Wirkungsoptimum zwischen den pH-Werten 3,8 und 4,7, während beim $\beta$-Glycerophosphat das Maximum ziemlich scharf bei pH 4,1 liegt. $\alpha$-Glycerophosphat wird nur wenig angegriffen, was mit den Berichten früherer Bearbeiter des Ferments übereinstimmt. Hier muß allerdings festgehalten werden, daß der Unterschied zwischen der Spaltung von $\beta$-Glycerophosphat und $\alpha$-Glycerophosphat bei unseren gereinigten Präparaten weitaus stärker hervortritt als bei dem von *Albers* und *Albers*[6] beschriebenen Produkt, denn während diese Autoren ein Verhältnis der $\beta$-Spaltung zur $\alpha$-Spaltung von 10 : 4 finden, liegt dieses bei unserem Konzentrat beim pH-Optimum bei etwa 22 : 1. Der geringe Anstieg der Spaltbarkeit des $\alpha$-Glycerophosphats bei höheren pH-Werten läßt sich vielleicht mit der Anwesenheit geringer Mengen einer sogenannten $\alpha$-Glycerophosphatase in unserem Produkt erklären. Dieses seinerzeit von *Schäffner* und *Bauer*[7] entdeckte Ferment, welches allerdings bisher in Oberhefe noch niemals nachgewiesen werden konnte, zeigt ein pH-Optimum bei etwa 6,5.

[6] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **235**, 47 (1935).
[7] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **232**, 66 (1935).

Wir führten weiters eine Anzahl von Versuchen über die Beeinflußbarkeit des Ferments durch verschiedene Effektoren durch. In Tabelle 2 sind die Daten über den Einfluß einiger Metallionen auf die Wirksamkeit des Enzyms wiedergegeben.

Tabelle 2. Einfluß verschiedener Metallionen auf die Aktivität der sauren Oberhefenphosphomonoesterase. Substrat: Phenolphthaleinphosphat; m/5-Acetatpuffer pH 4,1. Die Zahlen geben die prozentuelle Aktivitätshemmung im Vergleich mit unbeeinflußten Kontrollversuchen wieder.

| Metallion | Negativer Logarithmus der molaren Konzentration der Metallionen im Versuchsansatz | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $Mg^{++}$ ..... | 10 | 10 | 10 | 8 | 8 | 4 |
| $Zn^{++}$ ..... | — | 5 | 5 | 4 | 3 | 1 |
| $Mn^{++}$ ..... | — | — | 8 | 6 | 1 | 0 |
| $Cu^{++}$ ..... | — | 10 | 8 | 5 | 3 | 0 |
| $Fe^{++}$ ..... | — | — | 12 | 10 | 5 | 1 |
| $Co^{++}$ ..... | — | — | 5 | 2 | 0 | — |

Die Wirkung anderer Effektoren auf die Aktivität der Phosphatase ist in Tabelle 3 veranschaulicht.

Tabelle 3. Einfluß verschiedener Effektoren auf die Aktivität der sauren Oberhefenphosphomonoesterase. Bedingungen wie bei Tabelle 2. Die Zahlen geben die prozentuelle Hemmung (—) oder Aktivierung (+) im Vergleich mit unbeeinflußten Kontrollversuchen wieder.

| Substanz | Negativer Logarithmus der molaren Wirkstoffkonzentration im Versuchsansatz | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Cystein ..... | + 23 | + 18 | + 11 | + 5 |
| Methionin ..... | + 23 | + 21 | + 19 | — |
| Kaliumcyanid ..... | — 2,5 | — 1,5 | 0 | — |
| Natriumarsenat ..... | — 100 | — 30 | — 13 | — |
| $NaH_2PO_4$ ..... | — 100 | — 100 | — 13 | — |
| Borsäure ..... | — 11 | — 3 | — 1 | — |
| Natriumfluorid ..... | — 100 | — 100 | — 7 | — |

Außer den in der Tabelle erwähnten Stoffen wurden noch folgende Substanzen auf ihre Wirksamkeit gegenüber dem Ferment untersucht: Alanin, Jodessigsäure und Ammoniumrhodanid. Diese Stoffe zeigten in keiner Konzentration irgendeine Wirkung auf die Fermentaktivität.

Die Versuche mit den Metallionen und mit den anderen Effektoren zeigen übereinstimmend mit den früheren Bearbeitern des Gebietes, daß wir es hier mit einem Ferment des Typus $A_{III}$ nach *Folley* und *Kay*[8] zu tun haben; allerdings ist diese Gruppe der Phosphomonoesterasen noch ziemlich schlecht charakterisiert. Nach *Roche* und *Courtois*[9] finden sich Enzyme dieses Typus außer in der Oberhefe in allen untersuchten Basidiomyceten, weiters in vielen Ascomyceten und auch in manchen *Fungi imperfecti*. Analoge Fermente sind weiter auch in höheren Pflanzen sowie in Milz, Leber und Erythrozyten verschiedener Tiere nachgewiesen worden. Es scheint noch nicht festzustehen, wie weit die Übereinstimmungen bei all diesen Enzymen verschiedenen Ursprungs geht und ob wir es hier tatsächlich mit einem einheitlichen Typus zu tun haben. So schwanken die berichteten pH-Optima der Wirkung zwischen 3,0 bei dem Ferment des Hepatopancreas der Schnecke (*Karrer* und *Freuler*[10], *Munemura*[11] und *Ohmory*[12]) und 4,2. Auch in bezug auf die Wirkung der verschiedenen Effektoren bestehen einige Unterschiede bei den Enzymen verschiedener Herkunft; diese sind allerdings mehr quantitativer als qualitativer Natur.

Bei unserem Ferment zeigte es sich nun, daß das pH-Optimum schon bei Verwendung verschiedener Substrate um einiges schwankt. Das Verhalten gegenüber den Effektoren bietet nichts von besonderem Interesse; sämtliche Enzyme dieser Gruppe werden durch $Mg^{++}$ mehr oder minder stark gehemmt; dasselbe ist bezüglich der Hemmung durch die anderen Metallionen, Fluorid, Arsenat und Phosphat, zu sagen, wobei die Wirkung der zwei letztgenannten Salze wohl ein gutes Beispiel kompetitiver Hemmung darstellt.

Es erscheint uns als erwähnenswert, daß die Wirksamkeit des Ferments wohl durch Cystein gefördert wird, daß aber anderseits Jodessigsäure keinerlei Hemmwirkung ausübt, was zu erwarten wäre, wenn es sich um ein Enzym mit für die Wirkung wesentlichen SH-Gruppen handeln würde. Bemerkenswert ist auch die derjenigen des Cysteins analoge fördernde Wirkung des Metnionins, für welche uns noch jede Erklärung fehlt.

Abschließend darf gesagt werden, daß die saure Oberhefenphosphomonoesterase sich auch im hochkonzentrierten Zustand weitgehend analog zu weniger aktiven Präparaten verhält. Über die biologische Funktion des Enzyms ist bis heute noch kaum etwas bekannt; wir beabsichtigen, demnächst eine diesbezügliche Versuchsreihe durchzuführen.

---

[8] Ergebn. Enzymforsch. **5**, 159 (1936).
[9] Exp. ann. Biochimie méd. **4**, 219 (1944).
[10] Festschrift für *A. Tschirch*, S. 421. Zürich 1926.
[11] J. Biochemistry **17**, 343 (1933).
[12] Enzymologia (Den Haag) **4**, 217 (1937).

**Zusammenfassung.**

Es wird die Reinigung der sauren Phosphomonoesterase aus Oberhefe beschrieben, wobei Präparate mit 640 Phosphataseeinheiten nach *Albers* pro mg Stickstoff erhalten wurden. Das Ferment verhält sich in seiner Substratspezifität, seinem pH-Optimum und seinem Verhalten gegenüber Effektoren völlig entsprechend dem Typus $A_{III}$ der Phosphomonoesterasen nach *Folley* und *Kay*.

# Konstitution und Synthese von Cusparein.

Von

**J. Schläger** und **W. Leeb.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

*(Eingelangt am 14. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Jan. 1950.)*

Die Rinde von Cusparia trifoliata *Engler* (Galipea officinalis *Hancock*), einer Rutaceae aus Westindien, wurde gegen Ende des 18. Jhdts. unter dem Namen Angostura-Rinde als Fiebermittel nach Europa eingeführt. Einige Fälle von Vergiftungen — durch Verwechslung mit Strychnos-Rinden herbeigeführt — waren der Anlaß, sie als Heilmittel aufzugeben. Ihre derzeitige Verwendung beschränkt sich auf die eines Zusatzstoffes bei der Herstellung bitterer Liköre.

In der Angostura-Rinde findet sich neben Bitterstoffen, ätherischen Ölen und anderen Verbindungen auch eine Anzahl natürlicher Basen, deren Konstitution bis auf die des Galipoidins und Cuspareins bereits aufgeklärt wurde[1]. Die vorliegende Arbeit hatte die Konstitutionsermittlung und eventuell die Synthese des Cuspareins zum Ziel.

Dieses zeigt den Schmelzpunkt 56° und stellt eine sehr schwache Base dar. Pikrat und Chlorhydrat sind nicht kristallisiert darstellbar, doch ist ein Jodmethylat vom Schmp. 156° bekannt[2]. Cusparein löst sich wohl in Salzsäure, ist aber daraus durch bloße Extraktion mit Äther wieder als Base regenerierbar. Kocht man die salz- oder salpetersaure Lösung, so tritt zunächst Rotfärbung, dann Verharzung und Ausflockung ein. Dieser Effekt geht bereits mit sehr verdünnten Säuren vor sich und macht sich bei der Konstitutionsermittlung sehr störend bemerkbar.

---

[1] *E. Späth* und *O. Brunner*, Cusparin. Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1243 (1924). — *E. Späth* und *H. Eberstaller*, Galipin. Ibid. **57**, 1687 (1924). — *E. Späth* und *J. Pikl*, ibid. **62**, 2244 (1929). — *E. Späth* und *G. Papaioanu*, Galipolin. Mh. Chem. **52**, 129 (1929).

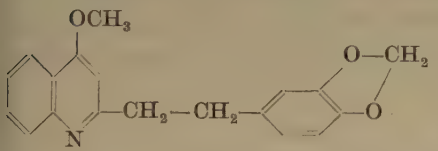
[2] *J. Tröger* und *H. Runne*, Arch. Pharmaz. **249**, 174 (1911).

Alle bisherigen Abbauversuche ergaben außer Veratrumsäure kein anderes Abbauprodukt[3]. Bei saurer und alkalischer Oxydation trat nur Rotfärbung und Verharzung ein, $H_2O_2$ in Aceton blieb ohne Wirkung, ebenso ein Abbau nach *Hofmann*[2]; ein Abbau nach *v. Braun*, *Emde* und Ozonisation[4] führten ebenfalls nicht zum Ziel. Analysen hatten 2 Methoxyl- und 1 Methylimidgruppe ergeben, ließen jedoch zwischen $C_{19}H_{23}NO_2$ und $C_{20}H_{25}NO_2$ nicht entscheiden[3].

Die uns zur Verfügung stehende Substanz zeigte ein spez. Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = -20{,}4°$, das auch nach Destillation der Base bei 180 bis 190° Luftbadtemp. bei 1 mm unverändert blieb.

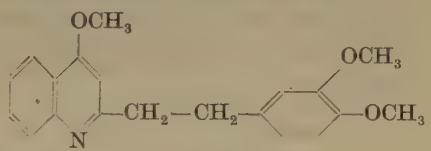
Wir untersuchten das Cusparein zunächst auf das Vorhandensein von Doppelbindungen. Eine zu diesem Zwecke mit Palladium in Eisessig durchgeführte Hydrierung ergab keinen nennenswerten Verbrauch an Wasserstoff. Da wir es — trotz der bisher veröffentlichten negativen Resultate — für unwahrscheinlich hielten, daß bei einer vorsichtig geleiteten Oxydation nur Veratrumsäure entstehen sollte, oxydierten wir das Cusparein mit Kaliumpermanganat in Aceton am Wasserbad. Dabei erhielten wir neben Veratrumsäure ein angenehm riechendes Öl. Es war methoxylfrei und enthielt 6,98% Methylimid. Dieses Abbauprodukt konnte auf Grund der Analysenergebnisse nur aus der den Veratrylkomplex nicht enthaltenden Molekülhälfte entstanden sein.

Wenn man in Analogie zu den übrigen Angostura-Alkaloiden



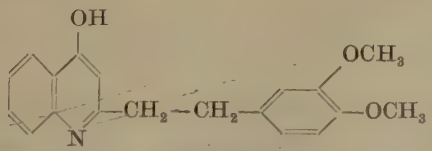
Cusparin

$C_{19}H_{17}O_3N$



Galipin

$C_{20}H_{21}O_3N$



Galipolin

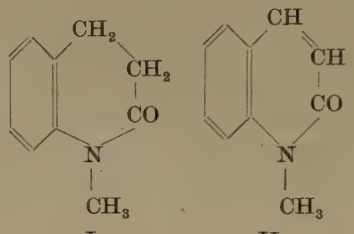
$C_{19}H_{19}O_3O$

und auf Grund der analytischen Ergebnisse für Cusparein die Formel eines Tetrahydrochinolinderivats annimmt, so wäre N-Methylhydrocarbostyril (I) als Spaltstück zu erwarten. Tatsächlich zeigte unser Abbauprodukt den gleichen Siedepunkt. Der zu tiefe Methylimidgehalt

[3] *E. Späth* und *P. K. Bose*, unveröffentlicht.

[4] *O. Klammerth*, Dissertation, Universität Wien 1936.

ist durch Verunreinigungen bedingt (theor. 9,32% $CH_3$ am N). Es gelang vorerst nicht, es in ein kristallisiertes Derivat überzuführen. Bekannt war aber bereits das aus N-Methylhydrocarbostyril durch Dehydrierung mit Palladium[5] bei 250 bis 260° entstehende N-Methylcarbostyril (II) vom Schmp. 73 bis 74°.

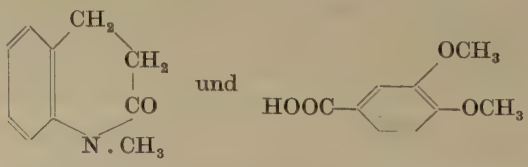



I II

Im Parallelversuch ergab unsere Verbindung dasselbe Dehydrierungsprodukt wie synthetisches I. Theoretisch könnte es sich in diesem Falle auch um eine Ringerweiterung von 1,3-Dimethyloxindol handeln, doch lag ein solches synthetisch erhaltenes Produkt nach 3stündigem Erhitzen mit Pd unter gleichen Reaktionsbedingungen noch immer unverändert vor.

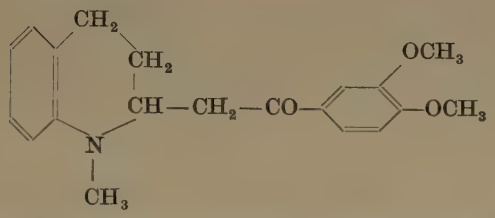
Später erhielten wir durch Einwirkung von Thionylchlorid auf synthetisches N-Methylhydrocarbostyril farblose Kristalle vom Zersp. 262°; diese und das Reaktionsprodukt von Thionylchlorid und unserer durch Abbau gewonnenen Substanz zeigten bei der Mischprobe keine Depression.

Mit den beiden Spaltstücken

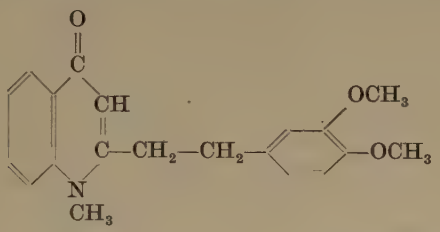



war die Konstitution des Cuspareins bis auf den Mittelteil weitgehend gesichert, der von einer —$CH_2CH_2$- oder —$CH_2$-Gruppe gebildet sein konnte. Eindeutig für eine —$CH_2CH_2$-Gruppe hätte das Auftreten von Homoveratrumsäure entschieden. Wenn diese, gegen Oxydation im allgemeinen beständige Säure nicht erhalten wurde, so sprach dies keineswegs dagegen, denn auch bei der Oxydation aller anderen Angostura-Basen tritt nur Veratrumsäure auf. Man kann dies dadurch erklären, daß eines der ersten Einwirkungsprodukte von Kaliumpermanganat auf Cusparein das Keton

[5] *E. Späth* und *F. Galinovsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2060 (1936).

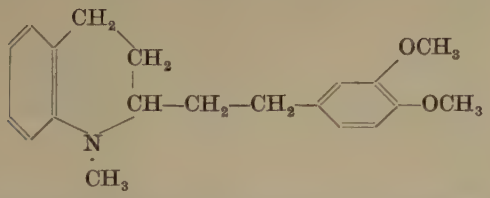


ist. Dieses zu fassen, gelang uns jedoch nicht. Dagegen erhielten wir überraschenderweise bei ganz milder Behandlung mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung in der Kälte Isogalipin[6],



also Oxydation des Chinolinringes in $\gamma$- und gleichzeitige Dehydrierung in $\alpha,\beta$-Stellung.

Damit ist die Konstitution des Cuspareins eindeutig als die eines N-Methyl-2-[3,4-dimethoxy-$\beta$-phenyläthyl]-tetrahydrochinolins (3′,4′-Dimethoxybenzyl-N-methyl-tetrahydrochinaldins) bewiesen:

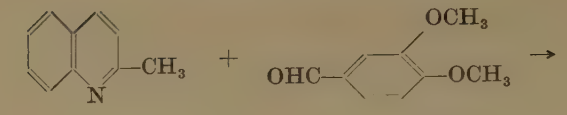


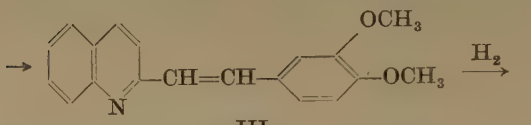
Auf Grund dieses Ergebnisses versuchten wir das Alkaloid synthetisch zu gewinnen.

Bei unserer ersten Synthese kondensierten wir Veratrumaldehyd mit Chinaldin[7], reduzierten das entstandene 3′,4′-Dimethoxybenzylidenchinaldin (III) mit Palladium und Wasserstoff und erhielten 3′,4′-Dimethoxybenzylchinaldin (IV)[7]. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxyd geht IV unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff in die Base V über, die ein kristallisiertes Chlorhydrat und N-Benzoylprodukt gab:

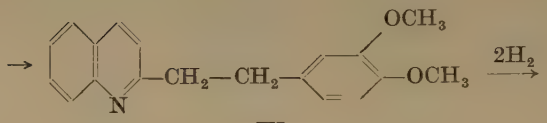
[6] *J. Tröger* und *K. Bönicke*, Arch. Pharmaz. **258**, 267 (1920); Galipinsynthese siehe Anm. 1.

[7] *J. Tröger* und *E. Dunker*, J. prakt. Chem. **112**, 196 (1926); wir modifizierten die Synthese etwas, analog *E. Späth* und *O. Brunner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1243( 1924).

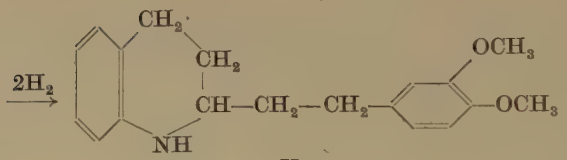




III

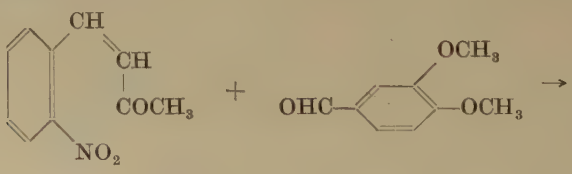


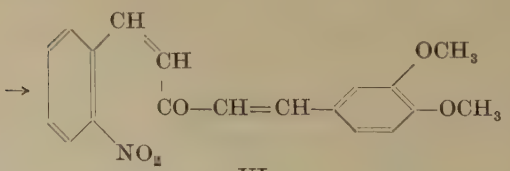
IV



V

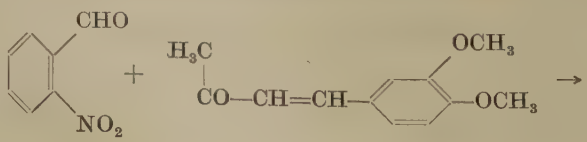
Die Verbindung V konnten wir auch auf einem zweiten Weg darstellen. Durch Kondensation von o-Nitrobenzalaceton mit Veratrumaldehyd erhielten wir VI,

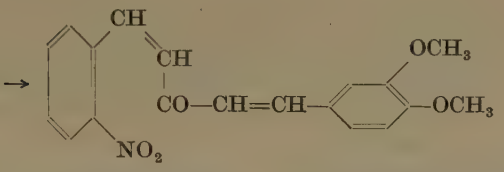




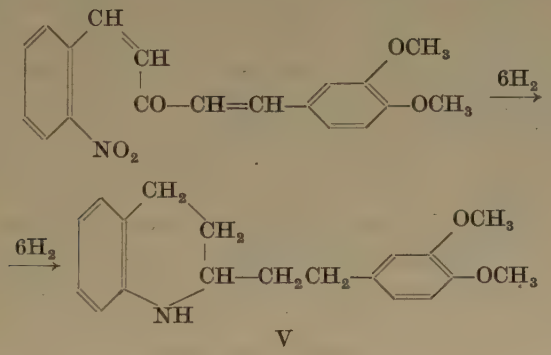
VI

das sich in schlechterer Ausbeute auch aus o-Nitrobenzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzalaceton darstellen ließ:





Mit Platinoxyd in Alkohol hydriert, geht VI unter Aufnahme von 6 $H_2$ in V über:



V

dieses erwies sich durch den Mischschmp. der Chlorhydrate als identisch mit dem auf dem ersten Wege erhaltenen V. Bei der Methylierung mit Methyljodid und Natriumalkoholat gibt es das entsprechende N-Methylderivat vom Schmp. 32 bis 35°. Dieser unscharfe Schmp. ließ sich weder durch Umkristallisieren aus Äther bei — 80°, noch aus wäßr. Alkohol bei Zimmertemp., auch nicht durch fraktioniertes Ausschütteln, Ausschütteln mit Lösungen von bestimmtem pH, chromatographische Analyse und fraktionierte Destillation im Hochvakuum erhöhen. Sonst zeigte die synthetische Substanz im Vergleich mit dem Naturprodukt aber die gleichen Analysenergebnisse, gleichen Siedepunkt und gab auch die gleiche charakteristische Rotfärbung beim Erwärmen mit verdünnten Säuren.

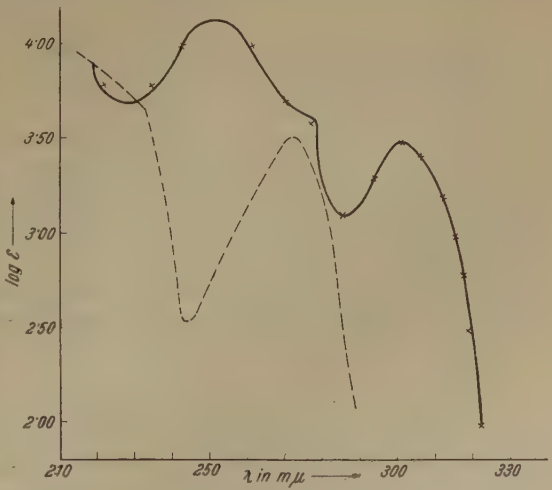



Abb. 1.
——— Cusparein (× × × synthet. Verbindung),
- - - - - - - Homoveratrylamin.

Die UV-Absorptionsspektren der beiden Verbindungen (Abb. 1) erwiesen sich ebenfalls als gleich. Die gesättigte ätherische Lösung der synthetischen Verbindung ließ sich auch durch Animpfen mit natürlichem Cusparein zur Kristallisation bringen. Der verschiedene Schmp. des synthetischen und natürlichen Produkts ist durch das Verhältnis Racemat—Antipode bedingt.

Eine Mischprobe könnte erst nach erfolgter Spaltung der Racemform oder einer Racemisierung des Naturproduktes durchgeführt werden. Die erste Möglichkeit scheidet aus, da die Base mit schwachen Säuren keine Salze bildet, mit starken aber verharzt. Die zweite Möglichkeit einer Racemisierung wurde durch Erhitzen der Substanz für sich und mit alkoholischem Kali erfolglos versucht.

Eine Synthese des natürlichen l-Cuspareins durch Spaltung der synthetisch erhaltenen Verbindung V in die Antipoden und nachfolgende Methylierung konnte nicht mehr durchgeführt werden, bietet aber wegen der nur schwierig verlaufenden Methylierung und der damit verbundenen Gefahr einer Racemisierung nur geringe Aussicht auf Erfolg.

## Experimenteller Teil.

Das uns zur Verfügung stehende Cusparein zeigte folgende Analysenergebnisse:

$C_{20}H_{25}NO_2$ (311,41). Ber. C 77,13, H 8,09, N 4,39, $OCH_3$ 19,93, $NCH_3$ 4,83.
Gef. C 77,00, H 8,27, N 4,77, $OCH_3$ 20,05, $NCH_3$ 4,74.
C 76,95, H 8,13, N 4,65, $OCH_3$ 19,68, $NCH_3$ 4,36.

*Drehung.* $[\alpha]_D^{20} = -2{,}76°$ (absol. Äthylalkohol, $c = 6{,}784$, 2-dm-Rohr): $[\alpha]_D^{20} = -20{,}4°$.

## Abbauversuche.

### *1. N-Methylhydrocarbostyril (I).*

2,017 g Cusparein wurden in 50 ml Aceton gelöst und unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich 367 ml einer 1%igen Lösung von $KMnO_4$ in Aceton zutropfen gelassen. Nach erfolgter Entfärbung der Lösung wurde vom gebildeten Braunstein abfiltriert, das Aceton abgedampft und der Rückstand bei 1 mm im Kugelrohr destilliert. Bis 170° ging ein Gemisch gelber Öle über und zwischen 180 bis 200° 1,02 g unverändertes Cusparein.

Aus den in Äther aufgenommenen Ölen wurden mit 10%iger NaOH die Säuren (0,04 g), mit 10%iger HCl die Basen (0,05 g) ausgeschüttelt. Es verblieben nach erneuter Destillation im Ölvak. 0,138 g neutrale Verbindungen als schwach gelbes Öl vom selben Sdp. (165 bis 170°/13 mm) und Geruch wie N-Methylhydrocarbostyril.

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. $NCH_3$ 9,32. Gef. $NCH_3$ 6,98.

Die Substanz war frei von Methoxyl.

0,135 g dieses Öles wurden nach *Späth* und *Galinovsky* mit 0,060 g Pd-Mohr im Kugelrohr 3 Stdn. auf 250 bis 260° erhitzt und das gebildete N-Methylcarbostyril (II) bei 115 bis 130°/0,01 mm herausdestilliert. Es zeigte nach

2maligem Umlösen aus Äther-Petroläther den Schmp. 73 bis 74° und gab beim Mischschmp. mit synthetischem II, das gleichzeitig unter genau denselben Bedingungen aus synthetischem I erhalten wurde, keine Depression.

Gleichzeitig damit wurden 0,23 g 1,3-Dimethyloxindol mit 0,1 g Pd 3 Stdn. auf 250 bis 260° erhitzt, das Reaktionsprodukt bei 140 bis 150°/10 mm überdestilliert und daraus mit $HgCl_2$ in Methylalkohol das Hg-Salz vom Schmp. 118 bis 120° hergestellt. Dieses gab beim Mischschmp. mit dem Hg-Salz von 1,3-Dimethyloxindol keine Depression, womit eine Ringerweiterung des Indolkomplexes zu I ausgeschlossen wurde.

Eine weitere Charakterisierung des Abbauproduktes I gelang auf folgende Art: 0,1 g davon wurden in 1,25 ml Benzol gelöst und unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad tropfenweise mit 0,25 g Thionylchlorid versetzt. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach Umkristallisieren aus Alkohol farblose Kristalle vom Zersp. 262° gab. Bei der Mischprobe mit der aus synthetischem N-Methylhydrocarbostyril und Thionylchlorid gewonnenen Verbindung vom Zersp. 262° erfolgte keine Erniedrigung des Zersp.

Die Konstitution dieser Verbindung wurde von uns nicht aufgeklärt.

Die in der Literatur für Hydrocarbostyril angegebenen Darstellungsmethoden erwiesen sich als unbefriedigend. Wir stellten die Verbindung auf folgendem Wege dar: 15,5 g o-Nitrozimtsäureester wurden in 60 ml Eisessig gelöst und mit 1 g Pd in der Ente hydriert. Nach der berechneten Aufnahme von 6720 ml Wasserstoff wurde der Katalysator abfiltriert und das Filtrat mit Wasser verdünnt, wobei das Reaktionsprodukt kristallin ausfiel. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte es den Schmp. 166°. Die Ausbeute (8,1 g, das sind 80% d. Th.) ist hier wesentlich besser als bei *Friedländer*[8].

### *2. Veratrumsäure.*

Zu 0,33 g Cusparein, die in Wasser suspendiert waren, wurden unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad 190 ml 1%iger wäßr. $KMnO_4$-Lösung langsam zutropfen lassen. Nach Lösung des Braunsteins mit $SO_2$ und Einengen im Vak. wurden 5 ml 10%iger HCl zugefügt. Die saure Lösung wurde mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt wurde die gebildete Oxalsäure als Ca-Oxalat entfernt, das Filtrat angesäuert und neuerlich mit Äther behandelt. Die im Ätherauszug befindlichen 0,113 g Veratrumsäure zeigten nach Destillation und Umkristallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 182 bis 183°. Beim Mischschmp. mit synthetischer Veratrumsäure vom Schmp. 182 bis 183° erfolgte keine Depression.

$C_9H_{10}O_4$ (182,17). Ber. $OCH_3$ 34,07. Gef. $OCH_3$ 34,00.

### *3. Isogalipin.*

0,4 g Cusparein und 4,0 g festes $KMnO_4$ wurden in 150 ml Aceton bei 15 bis 19° 96 Stdn. stehen gelassen. Nach Abfiltrieren des Braunsteins und Abdestillieren des Acetons wurde mit 10%iger HCl angesäuert und ausgeäthert. Das basische Isogalipin bleibt in der salzsauren Lösung, die mit 10%iger NaOH alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgezogen wurde. Beim Abdestillieren des Chloroforms fielen farblose Kristalle aus, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 165° schmolzen und mit synthetischem Isogalipin vom Schmp. 165° keine Depression gaben.

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 1423 (1882).

$C_{20}H_{21}NO_3$ (323,38). Ber. C 74,28, H 6,55. Gef. C 74,39, H 6,76.

Mit 4 mg des durch Abbau gewonnenen Isogalipins (insgesamt waren es 15 mg) wurde das Chlorhydrat dargestellt[6]. Der bei 234° liegende Zersp. änderte sich bei der Mischprobe mit der synthetisch erhaltenen Verbindung vom selben Zersp. nicht.

Die *Späth*sche Galipinsynthese[1] konnten wir etwas verbessern:

3,1 g Veratrumaldehyd und 3,1 g $\gamma$-Methoxychinaldin wurden 5 Stdn. in einer Proberöhre auf 110° erhitzt, der Inhalt nach dem Erkalten mit konz. NaOH und Benzol herausgelöst und das gebildete $\gamma$-Methoxy-3′,4′-dimethoxybenzylidenchinaldin mit Benzol ausgeschüttelt. Die gelbe Base schmolz nach Umlösen aus Äther bei 143 bis 144° und destillierte bei 0,06 mm bei 180 bis 190° über. Die Ausbeute betrug 1,6 g und konnte durch Chromatographieren der Mutterlaugen an Aluminiumoxyd in Benzollösung und anschließendes Eluieren mit Benzol noch erhöht werden.

1,58 g der Verbindung wurden in 25 ml Alkohol gelöst und mit 0,26 g Pd bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert, wobei in 12 Stdn. 126 ml $H_2$ (ber. für eine Doppelbindung: 119 ml) verbraucht wurden. Das erhaltene Galipin zeigte nach Umkristallisieren den Schmp. 115 bis 116° und war im Hochvak. destillierbar. Die Ausbeute betrug 1,28 g.

## Synthesen.

*3′,4′-Dimethoxybenzylidenchinaldin (III).*

1,66 g Veratrumaldehyd und 1,43 g Chinaldin wurden mit 0,9 g wasserfreiem Zinkchlorid in einer Proberöhre 6 Stdn. auf 117° (in n-Butylalkohol-Dampf) erhitzt. Der zähe Inhalt wurde mit heißer, konz. HCl aus dem Röhrchen herausgelöst, in einem Kolben mit Wasser versetzt und ungefähr 12 Stdn. stehen gelassen. Das in prachtvollen dunkelroten Nadeln auskristallisierte Chlorhydrat wurde bei 200° getrocknet und schmolz bei 253 bis 255° u. Zers. Die Ausbeute lag zwischen 48 und 55% d. Th.

1,4 g Chlorhydrat wurden in der Hitze in Wasser gelöst, mit Ammoniak die freie Base ausgefällt und abgesaugt. Der Niederschlag wurde in heißem Chloroform aufgenommen, der Großteil des Lösungsmittels abgedampft und etwas Methanol zugefügt, worauf die freie Base auskristallisierte. Nach 2maligem Umlösen aus Methanol lag der Schmp. bei 112 bis 113°. Die Ausbeute schwankt hier sehr und beträgt 50 bis 72% d. Th. (bezogen auf Chlorhydrat).

*3′,4′-Dimethoxybenzylchinaldin (IV)*

erhielten wir nach *Tröger* und *Dunker*[7] in fast quantitativer Ausbeute.

*2-[3,4-Dimethoxy-β-phenyläthyl]-tetrahydrochinolin (V).*

1,14 g IV wurden in 10 ml Eisessig gelöst und mit 0,12 g Platinoxyd hydriert. Die für zwei Doppelbindungen bei 25° berechneten 190 ml $H_2$ waren in $1^1/_4$ Stdn. aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Absaugen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand bei 3 mm im Kugelrohr destilliert. Bei 200 bis 210° gingen 1,125 g eines gelben Öles über, die in Äther gelöst und mit 10%iger HCl versetzt wurden. Das ausfallende Chlorhydrat zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol den Schmp. 233 bis 234° und war rein weiß. Die freie Base erhielten wir durch Ausäthern des mit 10%iger NaOH versetzten Chlorhydrats. Nach Abdestillieren des Äthers, anschließender Destillation im

Kugelrohr bei 0,5 mm/160 bis 175° und Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser zeigte die farblose Substanz den Schmp. 54 bis 55°.

Die Verbindung V ist auch aus *o-Nitro-m',p'-dibenzalaceton (VI)* zugänglich, für das wir zwei Darstellungen fanden.

Bei der ersten wurden 1,07 g o-Nitrobenzalaceton und 0,93 g Veratrumaldehyd in 10 ml Eisessig gelöst und unter Wasserkühlung HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei eine blutrote Färbung auftrat und eine Gewichtszunahme von ungefähr 1 g erfolgte. Nach etwa 20stünd. Stehen wurde mit konz. NaOH alkalisch gemacht und die ausgefallenen braunen Kristalle abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung getrocknet und darin die Kristalle gelöst. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol (oder nur aus Methanol) zeigte die goldgelbe Substanz den Schmp. 126 bis 128°. Die Ausbeute betrug 1,44 g, das ist 76% d. Th., und konnte durch Chromatographieren der Mutterlaugen (in Benzollösung) an Aluminiumoxyd noch erhöht werden.

$C_{19}H_{17}O_5N$ (339,33). Ber. C 67,28, H 5,05, N 4,13.
Gef. C 67,47, H 5,32, N 4,18.

Für die zweite Synthese von VI lösten wir 4 g 3,4-Dimethoxybenzalaceton und 3 g o-Nitrobenzaldehyd in 5 ml Methanol und versetzten mit 2,3 ml 10%iger NaOH. Die Lösung wurde rot und nach etwa $^1/_2$ Std. trat Kristallisation ein. Wir ließen das Gemisch 12 Stdn. stehen, saugten dann die Kristalle ab und lösten sie 2mal um. Der Schmp. lag wieder bei 126 bis 128° und blieb bei der Mischprobe mit der oben erhaltenen Substanz unverändert. Die Ausbeute betrug aber nur 1,40 g (das ist 21% d. Th.).

*2-[3,4-Dimethoxy)-β-phenyläthyl]-tetrahydrochinolin (V).*

2,05 g VI wurden in 60 ml Alkohol in der Ente mit 0,17 g Platinoxyd hydriert, wobei die Aufnahme, nach der für 6 Mol $H_2$ berechneten Menge von 880 ml, nach 4 Stdn. zum Stillstand kam. Die Hydrierkurve zeigte einen idealen Verlauf und enthielt keine Knicke.

Die Gewinnung der freien Base erfolgte, wie oben angegeben, über das Chlorhydrat vom Schmp. 233 bis 234°, das mit dem zuerst erhaltenen beim Mischschmp. keine Depression gab. Die Ausbeute an Tetrahydrochinolinbase (V) vom Schmp. 54 bis 55° lag mit 1,07 g bei 60% d. Th.

$C_{19}H_{23}O_2N$ (297,39). Ber. C 76,73, H 7,79, N 4,71.
Gef. C 76,62, H 7,78, N 4,55.

Aus 0,08 g der Verbindung V erhielten wir, durch Versetzen mit ätherischer Pikrinsäurelösung in der Kälte, in guter Ausbeute das gelbe Pikrat vom Schmp. 148°.

Zum Beweis für das Vorliegen einer Py-Tetrahydrochinolinverbindung stellten wir das N-Benzoylderivat dar: 0,39 g der Base wurden in 2 ml Pyridin gelöst, mit 0,4 ml Benzoylchlorid versetzt und am Wasserbad 6 Stdn. erhitzt. Nach Zugabe einiger Tropfen Wasser lösten sich die ausgeschiedenen Kristalle auf und ein braunes Öl fiel aus. Dieses wurde in Äther aufgenommen, mit NaOH und HCl (beide 10%ig) ausgeschüttelt und aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmp. der farblosen Substanz lag bei 130 bis 131°.

$C_{26}H_{27}O_3N$ (401,84). Ber. C 77,77, H 6,78, N 3,49.
Gef. C 77,48, 77,54, H 6,58, 6,63, N 3,57.

*Racem. Cusparein (N-Methylderivat von V).*

0,671 g V wurden zusammen mit 3,2 ml abs. Methanol und 0,06 g Na im Bombenrohr im Vak. zur Trockene verdampft und 1 Std. bei 10 mm auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten setzten wir 2 ml Methyljodid zu und ließen die zugeschmolzene Bombe 32 Stdn. stehen. Nach anschließendem 12stünd. Erhitzen im Wasserbad wurde der Bombeninhalt im Ölvak. destilliert, das Destillat in Äther aufgenommen und mit 1%iger NaOH und 1%iger HCl ausgeschüttelt. Nach erneuter Destillation bei 180 bis 190° und 1 mm erhielten wir bei — 80° aus Äther farblose Kristalle, deren Schmp. bei 32 bis 35° lag und sich nicht erhöhen ließ.

$C_{20}H_{25}NO_2$. Ber. —$OCH_3$ 19,93, $NCH_3$ 4,83.
Gef. —$OCH_3$ 20,08, 19,68, $NCH_3$ 4,68, 4,56.

Alle unsere Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden im Vak. durchgeführt.

Die C-, H- und N-Bestimmungen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium der II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

# Über 4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-3′,2′ : 1,2; 2″,3″ : 3,4-naphthalin) und seinen Abbau.

Von

**O. Dischendorfer, K. Hennefeld** und **F. Hrska.**

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz.

*(Eingelangt am 21. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Jan. 1950.)*

*O. Dischendorfer*[1] bzw. *O. D., K. Lercher* und *J. Marek*[2] haben die Kondensation von 1,3- bzw. 1,4-Dioxynaphthalin mit Benzoin studiert. Anderseits haben *O. D.* und *W. Limontschew*[3] Brenzcatechin mit Benzoin kondensiert und das entstandene 4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-3′,2′ : 1,2; 2″,3″ : 3,4-benzol) abgebaut. Wir haben nun die Kondensation von 2,3-Dioxynaphthalin und Benzoin zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht.

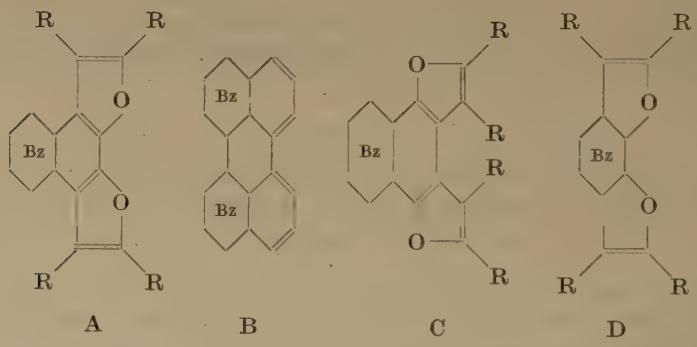
Um das als Ausgangsmaterial benötigte 2,3-Dioxynaphthalin, das teils von der Industrie bezogen, teils von uns hergestellt wurde, zu charakterisieren, führten wir es in sein bisher in der chemischen Literatur nicht verzeichnetes Diacetat sowie sein Dibenzoat über.

*Ein* Molekül 2,3-Dioxynaphthalin und *zwei* Moleküle Benzoin geben unter Abspaltung von vier Molekülen Wasser das schwach gelbe 4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-3′,2′ : 1,2; 2″,3″ : 3,4-naphthalin) $C_{38}H_{24}O_2$ (I) vom Schmp. 286°. Als wasserbindende Mittel kamen dabei 73%ige Schwefelsäure bei 155 bis 165° oder das katalytisch wirkende Borsäureanhydrid bei 180 bis 250° zur Verwendung. Letzteres gibt bessere Ausbeuten (33% gegen 25% d. Th.) und vor allem ein reineres Produkt.

---

[1] Mh. Chem. **74**, 287 (1943).
[2] Mh. Chem. **80**, 343, 400 (1949).
[3] Mh. Chem. **80**, 741 (1949).

Auffallend ist die hellgelbe Färbung unseres Kondensationsproduktes, besonders wenn man sie mit der des isomeren Kondensationsproduktes (C) aus einem Molekül Naphthohydrochinon und zwei Molekülen Benzoin[2] vergleicht; letzteres ist farblos. Wir haben uns daher bemüht festzustellen, ob nicht irgendeine geringe Beimengung eines farbigen Körpers an der Gelbfärbung von A (= I) schuld ist. Aber keine der getroffenen Maßnahmen, wie Sublimation im Hochvakuum, Umkristallisieren und Kochen der Lösungen mit Tierkohle, führte zu seiner Entfärbung. Wir haben es also hier mit einer Eigenfarbe zu tun. Ein Vergleich unserer Substanz einerseits mit dem gelben Perylen (B), anderseits mit dem farblosen Orthobenzo-tetraphenyl-difurfuran (D), dem Kondensationsprodukt aus Brenzcatechin und Benzoin, läßt aber die Gelbfärbung verstehen:




In A und B findet sich, wenn man zuerst jeden Naphthalinkern in einen abgesättigten Benzolkern und in eine ungesättigte alicyklische Seitenkette zerlegt, eine ununterbrochene Kette von *vier* konjugierten Doppelbindungen mit Phenylgruppen an den Enden (ein Diphenyl-oktatetraen-Komplex), in C und D befinden sich nur *zwei* konjugierte Doppelbindungen bzw. *einfache* Doppelbindungen (Diphenyl-butadien- bzw. Stilbenkomplexe). Unser Kondensationsprodukt (I) ist also ähnlich dem Perylen ein Polyenfarbstoff. Es leuchtet im Lichte der Analysenquarzlampe mit intensiv blaugrüner Farbe.

Oxydiert man das Kondensationsprodukt (I) mittels $CrO_3$ (4 Atome Sauerstoff auf ein Molekül von I), so erhält man unter Aufspaltung der beiden Furanringe das farblose 2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin $C_{38}H_{24}O_6$ (II), das sich leicht zum gelben 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4$ (III) verseifen läßt.

Durch die Acetylierung von III kommt man zum 2,3-Diacetoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin $C_{28}H_{20}O_6$ (IV). Aus III oder IV läßt sich durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser leicht das Dilakton der

2,3-Dioxy-naphthalin-dizimtsäure-(1,4) $C_{28}H_{16}O_4$ (V) gewinnen. V läßt sich auch durch Erhitzen der Schmelze von IV auf 310° sowie in geringer Ausbeute auch durch Erhitzen von 2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (XVII) und von 2,3-Dimethoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (VI) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohr erhalten.

Die Methylierung von III zum 2,3-Dimethoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin $C_{26}H_{20}O_4$ (VI) wird vorteilhaft in Amylalkohol durchgeführt.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf III gibt neben einem in Alkohol sehr schwer löslichen Körper der Formel $C_{24}H_{14}N_2O_2$ einen leichter löslichen der Formel $C_{24}H_{20}N_4O_4$. Ersterer ist offenbar 3′,3″-Diphenyl-(diisoxazolo-4′,5′ : 1,2; 5″,4″ : 3,4-naphthalin) (VII a) oder 5′,5″-Diphenyl-(diisoxazolo-4′,3′ : 1,2; 3″,4″ : 3,4-naphthalin) (VII b), letzterer muß wohl als Tetroxim des 2,3-Dioxo-1,4-dibenzoyl-naphthalin-tetrahydrids-(1,2,3,4) (VIII) aufgefaßt werden.

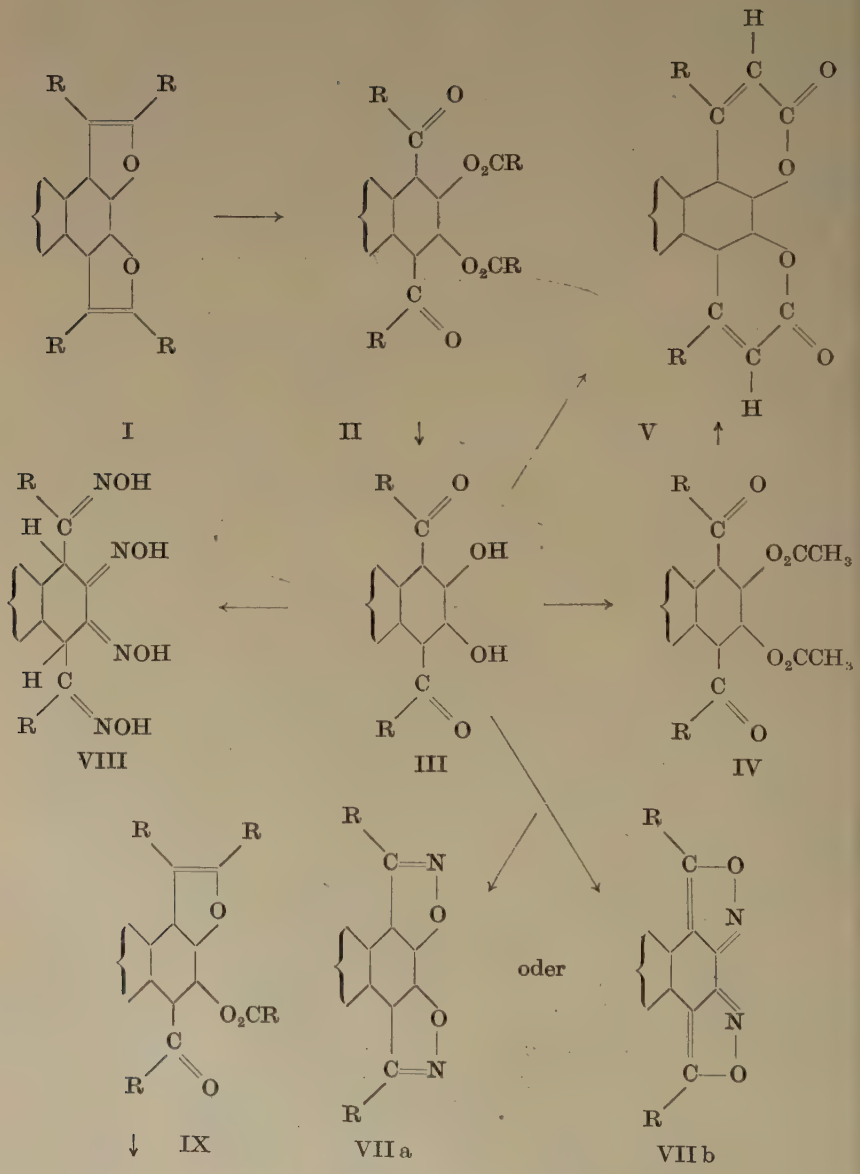
Oxydiert man das Kondensationsprodukt (I) mit nur *zwei* Sauerstoffatomen in vorsichtiger Weise unter Verwendung oxydationsbeständiger Lösungsmittel, so erhält man unter Aufspaltung nur *eines* Furanringes das farblose 7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron $C_{38}H_{24}O_4$ (IX) in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Verseifung von IX gibt rasch das gelbe 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron $C_{31}H_{20}O_3$ (X), das sich mit Hydroxylamin in das Oxim $C_{31}H_{21}O_3N$ (XI) überführen läßt. Das Acetat von X, das 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron $C_{33}H_{22}O_4$ (XII), gibt bei seiner Oxydation mit $CrO_3$ (2 Atome Sauerstoff auf ein Molekül von XII) unter Aufspaltung des Furanringes den gemischten Benzoesäure-Essigsäure-Ester des 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-naphthalins $C_{33}H_{22}O_6$ (XIII).

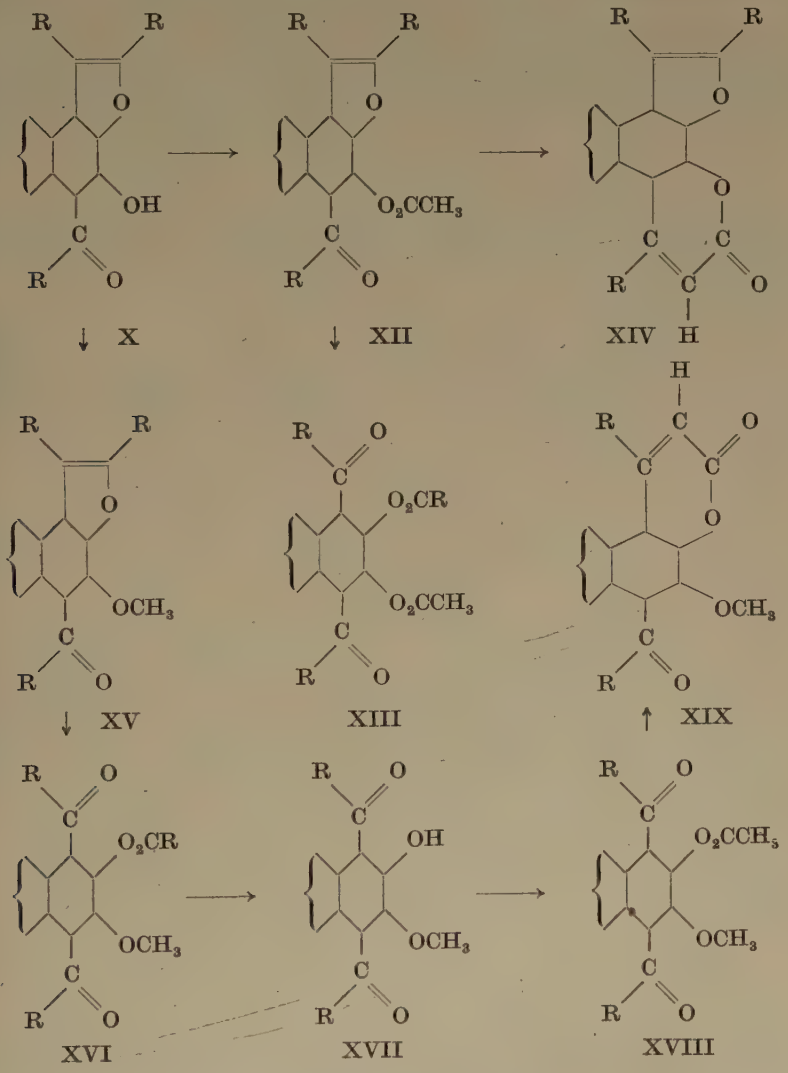
Erhitzt man das 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron (XII) in fester Form auf 260 bis 270° oder aber besser im Einschlußrohr mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 220°, so erhält man das 4,4′,5′-Triphenyl-5,6-benzo-(furano-3′,2′ : 7,8-cumarin) $C_{33}H_{20}O_3$ (XIV), das im Lichte der Analysenquarzlampe sehr stark gelbgrün fluoresziert.

Durch die Methylierung von X in siedendem Amylalkohol erhält man das blaßgelbe 7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron $C_{32}H_{22}O_3$ (XV) und durch die Oxydation des letzteren mit $CrO_3$ (2 Sauerstoffatome) das schwach gelbe 2-Benzoyloxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin $C_{32}H_{22}O_5$ (XVI). XVI läßt sich leicht zum 2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin $C_{25}H_{18}O_4$ (XVII) verseifen. Das durch Acetylierung von XVII erhaltene 2-Acetoxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin $C_{27}H_{20}O_5$ (XVIII) gibt schließlich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 220° das 8-Methoxy-7-benzoyl-4-phenyl-5,6-benzo-cumarin $C_{27}H_{18}O_4$ (XIX), das im Lichte der Analysenquarzlampe stark hellblau leuchtet.

## Formelübersicht.

(R = $C_6H_5$.)






## Experimenteller Teil.

*Darstellung des Ausgangsmaterials.*

Das verwendete 2,3-Dioxynaphthalin stammte teils von der Fa. *Schuchardt* (Görlitz), teils wurde es von uns aus $\beta$-Naphthol über die 2-Naphthol-3,6-disulfosäure (R-Säure), die 2,3-Dioxy-naphthalin-6-sulfosäure[4] und durch das Erhitzen der letzteren mit verd. Schwefelsäure im Bombenrohr auf 180 bis 190° dargestellt[5].

[4] *H. E. Fierz-David* und *L. Blangey*, Farbenchemie, 4. Aufl., S. 139.

[5] *P. Friedländer* und *S. v. Zakrzewski*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 761 (1894).

*2,3-Diacetoxy-naphthalin* $C_{14}H_{12}O_4$.

1 g 2,3-Dioxynaphthalin wird mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfr. Natriumacetat 1 Std. zum Sieden erhitzt. Aus wenig Alkohol erhält man farblose Nadeln, die bei 102° sintern und bei 104° schmelzen[6]. Die Substanz läßt sich im Hochvak. unzersetzt sublimieren.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. C 68,83, H 4,95. Gef. C 69,18, H 5,07.

Sechsseitige Tafeln bis flache Stäbchen auch aus Ligroin, aus wenig Aceton oder Amylalkohol; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsmitteln; k. konz. $H_2SO_4$ löst mit intensiv gelber, bald verblassender Farbe (Verseifung und Sulfonierung).

*2,3-Dibenzoyloxy-naphthalin* $C_{24}H_{16}O_4$.

1 g 2,3-Dioxynaphthalin wird mit 2 ccm Benzoylchlorid und 6 ccm Pyridin 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man wäscht mit Wasser, mit 2%iger wäßr. NaOH und wieder mit Wasser aus und kristallisiert aus Alkohol um. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 151°.

$C_{24}H_{16}O_4$. Ber. C 78,25, H 4,37. Gef. C 78,37, H 4,45.

Lange Nadeln auch aus Ligroin, Amylalkohol, wenig Essigester und aus verd. Aceton; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm.; konz. $H_2SO_4$ löst bei gelindem Erwärmen mit bräunl. Farbe.

*4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-3',2' : 1,2; 2'',3'' : 3,4-naphthalin), „Kondensationsprodukt"*, $C_{38}H_{24}O_2$ (I).

A. *Kondensation mittels Schwefelsäure.* 5 g 2,3-Dioxynaphthalin und 14 g Benzoin werden mit 53 g 73%iger Schwefelsäure in einem offenen Weithalskölbchen im Graphitbade unter ständigem Rühren erhitzt. Das Gemisch beginnt bei 135° Wasser abzugeben, die Reaktion verläuft bei 155 bis 165° lebhaft und währt insgesamt 45 Min. Längeres oder höheres Erhitzen bringt Sulfonierung. Das in der Hitze zähe, in der Kälte spröde, dunkle Produkt wird pulverisiert, erst mit heißem Wasser und anschließend 3mal mit siedendem Alkohol behandelt und jedesmal nach dem Erkalten abgesaugt. Das gelblichweiße Rohprodukt (zirka 7 g) wird in 350 ccm siedendem Essigsäureanhydrid gelöst und heiß filtriert; das Filtrat wird eingeengt und stehengelassen. Die lichtgelben Blättchen schmelzen konstant bei 286° (Ausbeute 25% d. Th.).

B. *Kondensation mittels Borsäureanhydrids.* 5 g 2,3-Dioxynaphthalin und 14 g Benzoin werden in einem Porzellantiegel in einem Graphitbade erwärmt. Dann werden 0,2 bis 0,5 g frisch dargestelltes, fein pulverisiertes $B_2O_3$ zugesetzt. Bei 110° schmilzt das Gemisch, bei 180° entweicht das abgeschiedene Wasser unter lebhaftem Sieden, wobei die Temp. auf 250° steigt. Die Reaktion ist in 20 bis 30 Min. beendet. Das Ende der Reaktion kann daran erkannt werden, daß auf Zusatz einer kleinen Menge $B_2O_3$ kein Aufschäumen mehr stattfindet. Das rotbraune Produkt wird noch heiß in kaltes Wasser gegossen, pulverisiert und wie unter A gereinigt. Die erhaltene Substanz ist sehr rein, die Ausbeute beträgt 33% d. Th.

$C_{38}H_{24}O_2$. Ber. C 89,03, H 4,72. Gef. C 89,45, H 5,14.

[6] Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

Kristalle auch aus $C_6H_5Cl$ od. wenig $C_6H_5NO_2$, weniger gut aus Pyridin, $CCl_4$ oder aus einem $C_6H_6$—$C_2H_5OH$-Gemisch; kaum lösl. in Ä., Aceton u. A., etwas in siedendem Ligroin; k. konz. $H_2SO_4$ löst l. mit intensiv blauer Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper mit intensiv blaugrüner Farbe.

*2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin* $C_{38}H_{24}O_6$ (II).

1 g des „Kondensationsproduktes" (I) wird in 100 ccm chromsäurebeständigem Eisessig 15 Min. am Rückflußkühler erhitzt. In diese siedende Suspension läßt man im Verlaufe von 45 Min. eine Lösung von 0,57 g $CrO_3$ in 80 ccm Eisessig gleichmäßig eintropfen. Die Lösung wird noch 30 Min. zum Sieden erhitzt und dann auf 20 ccm eingeengt. Die bei längerem Stehen ausgefallenen, mit etwas Eisessig gewaschenen und getrockneten gelben Kristalle werden aus 200 ccm Alkohol umkristallisiert. Die farblosen langgestreckten Prismen schmelzen bei 182° (Ausbeute fast quantitativ).

$C_{38}H_{24}O_6$. Ber. C 79,14, H 4,20. Gef. C 79,18, H 4,35.

Unlösl. in Ligroin u. Ä.; zieml. lösl. in $CCl_4$; l. lösl. in Aceton, $C_6H_6$, $C_5H_5N$ und in sied. Eisessig, aus dem der Körper umkristallisierbar ist. K. konz. $H_2SO_4$ löst ihn mit roter Farbe.

*2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin* $C_{24}H_{16}O_4$ (III).

I. 0,5 g 2,3-Dibenzoyloxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (II) werden in 70 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g KOH in 10 ccm Alkohol einige Min. zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wird bis auf 10 ccm abdestilliert, der Rückstand mit 250 ccm Wasser aufgenommen und durch Einleiten von $CO_2$ gefällt. Aus wenig Alkohol erhält man hellgelbe Nadeln, die bei 226° schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

II. 0,25 g von II werden in 15 ccm 100%iger Ameisensäure 16 Stdn. gekocht. Man gießt in Wasser, saugt ab und kristallisiert wie oben um.

$C_{24}H_{16}O_4$. Ber. C 78,26, H 4,34. Gef. C 77,98, H 4,62.

Kristalle auch aus Eisessig od. verd. Aceton; unlösl. in Ligroin; zieml. lösl. in Ä.; l. lösl. in $C_6H_6$, $C_5H_5N$ u. Essigester sowie in verd. NaOH; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit roter Farbe.

*2,3-Diacetoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin* $C_{28}H_{20}O_6$ (IV).

0,15 g 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfr. Natriumacetat 1 Std. zum Sieden erhitzt, wobei sich die erst gelbe Lösung entfärbt. Man fällt durch Eingießen in Wasser und kristallisiert aus Alkohol oder Eisessig um. Die farblosen Stäbchen schmelzen bei 201°.

$C_{28}H_{20}O_6$. Ber. C 74,31, H 4,46. Gef. C 74,57, H 4,84.

Kristallisierbar aus verd. Aceton u. $C_5H_5N$; s. schwer lösl. in Ligroin, besser in Ä.; l. lösl. in $C_6H_6$; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit roter Farbe.

*Dilakton der 2,3-Dioxy-naphthalin-dizimtsäure-(1,4)* $C_{28}H_{16}O_4$ (V).

A. *Durch Erhitzen von festem 2,3-Diacetoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (IV).* 0,2 g von IV werden in einem Röhrchen im Luftbade erhitzt. Bei 280° (Thermometer im Luftbade) steigen aus der allmählich braun werdenden

Schmelze Gasblasen auf. Man beläßt sie durch 45 Min. bei 310°, kristallisiert den Körper aus Eisessig um und sublimiert ihn im Hochvak.; bei 260 bis 280° und 0,04 mm Hg gehen gelbe Kristalle über. Die aus viel Eisessig erhältlichen Blättchen zeigen beim Erhitzen über 310° allmählich Zersetzungserscheinungen, sintern bei ungefähr 340° stark, schmelzen aber erst bei 352° völlig zu einer dunkelroten Schmelze zusammen. Ausbeute 10 bis 15% d. Th.

B. *Aus III (od. IV), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.* 0,15 g von III (od. IV) werden mit 0,5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,15 g wasserfr. Natriumacetat in einem Röhrchen eingeschmolzen und durch 2 Stdn. auf 220° erhitzt. Das mit Wasser gut ausgekochte Produkt wird aus Eisessig umkristallisiert und im Hochvak. wie unter A sublimiert. Ausbeute an reinem Dilakton zirka 30% d. Th.

C. Geringe Mengen an Dilakton (V) erhielten wir auch, als wir 2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (XVII) (siehe die Darstellung von XIX) oder 2,3-Dimethoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (VI) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Bombe durch 2 Stdn. auf 220 bzw. 270° erhitzten.

$C_{28}H_{16}O_4$. Ber. C 80,75, H 3,87. Gef. B. C 81,20, H 4,13; C. C 81,07, H 4,06.

Unlösl. in Ligroin u. Ä.; wenig lösl. in Aceton, A., Essigester u. $CHCl_3$; aus $C_6H_5Cl$, $C_6H_5NO_2$, aus wenig $C_5H_5N$ sowie aus sehr viel Eisessig kurze vierseitige Prismen mit pyramidal zugespitzten Enden, aus Essigsäureanhydrid oder Dimethylanilin in dicken Tafeln von rhombischem Umrisse. K. konz. $H_2SO_4$ löst leicht mit goldgelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in tiefes Rotbraun übergeht. Unter der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark gelb.

*2,3-Dimethoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin* $C_{26}H_{20}O_4$ (VI).

0,5 g 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (III) werden in 30 ccm siedendem Amylalkohol gelöst, mit 5 ccm frisch destilliertem Dimethylsulfat und mit 5 ccm einer 50%igen wäßr. KOH versetzt, wobei eine kräftige Reaktion stattfindet. Die Zugabe von Dimethylsulfat und von KOH wird solange fortgesetzt, als noch etwas Alkalilösliches (kenntlich an der Rotfärbung der wäßr. Schicht) vorhanden ist. Aus der amylalkohol. Schicht fällt der Körper beim Abkühlen aus. Aus Alkohol erhält man farblose Stäbchen, die bei 214° schmelzen.

$C_{26}H_{20}O_4$. Ber. C 78,78, H 5,05, $OCH_3$ 15,65. Gef. C 78,65, H 5,25, $OCH_3$ 15,12.

Fast unlösl. in Ligroin u. Ä.; l. lösl. in $C_6H_6$ u. Essigester; umkristallisierbar aus A., Eisessig, aus wenig $C_5H_5N$ sowie aus verd. Aceton; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit orangegelber Farbe.

*Einwirkung von Hydroxylamin auf 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin* (III).

0,3 g von III werden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 0,6 g Natriumacetat und 0,5 g $NH_2OH \cdot HCl$ versetzt und in einem Bombenrohr durch 10 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Der Alkohol wird dann größtenteils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser ausgefällt, abfiltriert und mit 65 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Hierbei bleiben 0,065 g ungelöst (A), während das übrige in Lösung geht (B).

A. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man Mikrokristalle, die bei 238° unter Rotbraunfärbung und plötzlicher starker Gasentwicklung

schmelzen. Im Lichte der Analysenquarzlampe fluoreszieren die Kristalle violett.

$C_{24}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 79,53, H 3,90, N 7,74. Gef. C 79,24, H 4,00, N 8,01.

Dieser Körper ist offenkundig *3′,3″-Diphenyl-(diisoxazolo-4′,5′ : 1,2; 5″,4″ : 3,4-naphthalin)* (VIIa) oder *5′,5″-Diphenyl-(diisoxazolo-4′,3′ : 1,2; 3″,4″ : 3,4-naphthalin)* (VIIb).

B. Der in der alkohol. Lösung bleibende Anteil wird nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Alkohols mit Wasser gefällt und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Die Nadelbüschel schmelzen unter Rotbraunfärbung und starker Gasentwicklung bei 217°.

$C_{24}H_{20}N_4O_4$. Ber. C 67,26, H 4,70, N 13,09. Gef. C 67,09, H 4,49, N 13,25.

Die vorliegende Substanz ist offenbar das *Tetroxim* des *2,3-Dioxo-1,4-dibenzoyl-naphthalin-tetrahydrids-(1,2,3,4)* (VIII).

Büscheln gebogener Nädelchen aus verd. A. oder Aceton; f. unlösl. in $C_6H_6$; lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit gelber Farbe.

*7-Benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron* $C_{38}H_{24}O_4$ (IX).

1 g des „Kondensationsproduktes" (I) wird in einem Gemisch von 40 ccm reinstem Benzol und 30 ccm oxydationsbeständigem Eisessig heiß gelöst. In diese siedende, gelbe, violett fluoreszierende Lösung wird im Verlaufe von 1 Std. eine Lösung von 0,3 g $CrO_3$ in 15 ccm Eisessig eintropfen gelassen. Man destilliert die Lösungsmittel bis auf 20 ccm ab. Beim Stehen über Nacht fallen gelbe Kristalle aus, die mit Eisessig gewaschen, getrocknet und aus der 100fachen Menge Alkohol oder der 50fachen Menge Eisessig umkristallisiert werden. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 212°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

$C_{38}H_{24}O_4$. Ber. C 83,80, H 4,43. Gef. C 83,80, H 4,95.

Unlösl. in Ligroin u. Ä., etwas lösl. in Aceton, leicht lösl. in siedend. Essigsäureanhydrid, $C_6H_6$ u. $CCl_4$; Nädelchen aus wenig Essigester; allmählich lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit roter Farbe.

*7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron* $C_{31}H_{20}O_3$ (X).

0,8 g des vorigen Produktes (IX) werden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g KOH in 20 ccm Alkohol durch 10 Min. verseift, wobei sich die Flüssigkeit tiefrot färbt. Man engt auf ungefähr 25 ccm ein und versetzt mit 250 ccm Wasser. Man fällt durch Einleiten von $CO_2$, filtriert, trocknet und kristallisiert aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Die hellgelben Nädelchen schmelzen bei 222°. Der Körper läßt sich bei 0,1 mm Hg und 240° sublimieren.

$C_{31}H_{20}O_3$. Ber. C 84,51, H 4,58. Gef. C 84,70, H 4,91.

Stäbchen auch aus Eisessig, aus wenig Amylalkohol, $C_6H_5Cl$ od. Essigester; Nadeln aus verd. $C_5H_5N$ od. Aceton; in 1%iger wäßr. NaOH nur spurenweise lösl.; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit roter Farbe, die im Laufe von mehreren Min. in Rotbraun übergeht.

*Oxim des 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumarons* $C_{31}H_{21}O_3N$ (XI).

0,3 g von X werden in 30 ccm acetonfreiem Methylalkohol suspendiert, mit einer Lösung von 0,2 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 0,4 g Natriumacetat in 2 ccm

Wasser versetzt und 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die grüngelbe Lösung wird nochmals mit einer Lösung von 0,1 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 0,2 g Natriumacetat in 1 ccm Wasser und mit 10 ccm Methylalkohol versetzt und wieder 12 Stdn. gekocht. Die filtrierte Lösung wird eingeengt. Es fallen Nädelchen aus, die aus Alkohol, Amylalkohol od. aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch umkristallisierbar sind. Die nun farblosen Nädelchen schmelzen bei 203° unter Orangefärbung und starker Gasentwicklung.

$C_{31}H_{21}NO_3$. Ber. C 81,74, H 4,65, N 3,08. Gef. C 82,07, H 4,69, N 3,18.

Unlösl. in Ligroin, l. lösl. in Ä., Aceton, Essigester, $C_5H_5N$ u. $C_6H_6$; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit gelber Farbe.

*7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron* $C_{33}H_{22}O_4$ (XII).

0,6 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron (X) werden in 30 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, mit einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumacetat versetzt und 1 Std. zum Sieden erhitzt. Aus 100 ccm Alkohol erhält man fast farblose Nadeln, die bei 176° schmelzen.

$C_{33}H_{22}O_4$. Ber. C 82,14, H 4,59. Gef. C 82,44, H 5,09.

Kristallisierbar auch aus Amylalkohol sowie aus verd. Aceton u. $C_5H_5N$; l. lösl. in den niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin; allmählich lösl. mit rötlicher Farbe in k. konz. $H_2SO_4$.

*2-Acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin* $C_{33}H_{22}O_6$ (XIII).

0,2 g 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron (XII) werden in 50 ccm chromsäurebeständigem Eisessig gelöst und in der Siedehitze im Verlaufe von 15 Min. mit einer Lösung von 0,06 g $CrO_3$ (berechnet für 2 Atome Sauerstoff auf ein Molekül Acetat und einen 10%igen Überschuß) in 20 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Man kocht noch kurze Zeit, destilliert 50 ccm Eisessig ab und gießt in 250 ccm Wasser. Die feinkristalline Fällung wird aus Alkohol oder Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die farblosen Stäbchen schmelzen bei 236° unter leichter Zers. Bei 260 bis 275° färbt sich die Substanz dunkel und gibt Gas ab (Bildung eines Cumarinringes).

$C_{33}H_{22}O_6$. Ber. C 77,04, H 4,28. Gef. C 77,40, H 4,28.

Spieße aus Amylalkohol, Stäbchen aus wenig Essigester und aus verd. Aceton oder $C_5H_5N$; f. unlösl. in Ligroin u. Ä.; s. l. lösl. in $C_6H_6$; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit roter Farbe.

*4,4',5'-Triphenyl-5,6-benzo-(furano-3',2' : 7,8-cumarin)* $C_{33}H_{20}O_3$ (XIV).

A. *Durch Erhitzen von festem 7-Acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron* (XII). 0,25 g von XII werden in einem Luftbade 1 Std. auf 260 bis 270° erhitzt. Die Schmelze wird allmählich braun und gibt Gasbläschen ab. Man kristallisiert das Produkt aus Eisessig um und destilliert es bei 0,9 mm Hg und bei 240° als hellgelbes Öl über. Aus Eisessig oder Alkohol erhält man gelbe Nadeln, die bei 250° schmelzen (Ausbeute 62% d. Th.).

B. *Durch Erhitzen von XII mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.* 0,2 g von XII, 0,6 g Essigsäureanhydrid und 0,2 g wasserfr. Natriumacetat werden in einem Einschlußrohr 2 Stdn. auf 220° erhitzt. Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht und wie unter A angegeben gereinigt (Ausbeute etwas besser als unter A).

$C_{33}H_{20}O_3$. Ber. C 85,32, H 4,34. Gef. C 85,20, H 4,21.

F. unlösl. in Ligroin u. Ä.; Nadelbüschel aus Amylalkohol und Essigsäureanhydrid sowie aus verd. Aceton u. $C_5H_5N$; l. lösl. in $C_6H_6$ u. Essigester; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit roter Farbe; fluoresziert im Lichte der Analysenquarzlampe sehr stark gelbgrün.

*7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron* $C_{32}H_{22}O_3$ (XV).

0,3 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron (X) werden in 30 ccm Amylalkohol gelöst und solange in der Siedehitze mit kleinen Mengen von 50%iger wäßr. NaOH und Dimethylsulfat behandelt, bis die rote Färbung der wäßrigalkal. Schicht verschwunden ist. Im Verlaufe der Methylierung und beim Stehen scheiden sich weiße Nadeln ab, die mit Wasser ausgekocht und aus Eisessig umkristallisiert werden. Sie sind blaßgelb, schmelzen bei 258,5° und lassen sich bei 1 mm Hg bei 240° sublimieren.

$C_{32}H_{22}O_3$. Ber. C 84,56, H 4,87. Gef. C 84,13, H 5,04.

Unlösl. in Ligroin u. Ä.; flache Nädelchen aus Amylalkohol, Essigsäureanhydrid sowie aus verd. $C_5H_5N$ od. Aceton; l. lösl. in $C_6H_6$ u. Essigester; in k. konz. $H_2SO_4$ l. lösl. mit roter Farbe, die bei längerem Stehen in Gelb mit intensiv grüner Fluoreszenz übergeht.

*2-Benzoyloxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin* $C_{32}H_{22}O_5$ (XVI).

1,1 g 7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-4,5-benzo-cumaron (XV) werden in 250 ccm oxydationsbeständigen Eisessigs heiß gelöst und im Laufe 1 Std. tropfenweise mit einer Lösung von 0,35 g $CrO_3$ in 50 ccm Eisessig versetzt. Nach weiterem $^1/_2$stünd. Sieden wird der Eisessig bis auf 20 ccm abdestilliert. Man fällt mit Wasser, filtriert und wäscht gut. Aus 50 ccm Eisessig erhält man schwach gelbe Nädelchen, die bei 204° schmelzen. Ausbeute 75 bis 80% d. Th. Die Substanz läßt sich bei 1 mm Hg und 220° unzers. sublimieren.

$C_{32}H_{22}O_5$. Ber. C 78,98, H 4,56. Gef. C 79,19, H 4,63.

Unlösl. in Ligroin u. Ä.; s. l. lösl. in $C_6H_6$; Nadeln aus A. od. Amylalkohol sowie aus verd. $C_5H_5N$ u. Aceton; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit gelbroter Farbe.

*2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin* $C_{25}H_{18}O_4$ (XVII).

0,5 g 2-Benzoyloxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (XVI) werden in 150 ccm Alkohol heiß gelöst. Auf Zusatz einer Lösung von 0,5 g KOH in 25 ccm Alkohol wird die erst farblose Lösung orange. Nach 10minut. Kochen wird der Alkohol bis auf 30 ccm abdestilliert. Der Rückstand wird mit 250 ccm Wasser versetzt und durch Einleiten von $CO_2$ gefällt. Aus wenig Alkohol erhält man fast farblose Nädelchen vom Schmp. 167°. Der Körper läßt sich bei 1 mm Hg und 180° unzers. destillieren.

$C_{25}H_{18}O_4$. Ber. C 78,50, H 4,74, $OCH_3$ 8,12. Gef. C 78,41, H 4,72, $OCH_3$ 8,19.

L. lösl. in den gebräuchl. org. Lösungsm. mit Ausnahme von Ligroin; l. lösl. in 1%iger wäßr. NaOH mit gelber Farbe. Mit etwas $FeCl_3$ wird die alkohol. Lösung des Körpers grünlichbraun.

*2-Acetoxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin* $C_{27}H_{20}O_5$ (XVIII).

0,3 g 2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (XVII) werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfr. Natriumacetat 2 Stdn.

gekocht. Die aus Eisessig erhältlichen farblosen Nädelchen schmelzen bei 161°. Bei 1 mm Hg und 230° destilliert der Körper als farbloses Öl.

$C_{27}H_{20}O_5$. Ber. C 76,38, H 4,75. Gef. C 76,55, H 4,86.

Kristallisierbar auch aus Ligroin od. Amylalkohol sowie aus verd. A.; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit roter Farbe.

*8-Methoxy-7-benzoyl-4-phenyl-5,6-benzo-cumarin* $C_{27}H_{18}O_4$ (XIX).

0,15 g 2-Acetoxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-naphthalin (XVIII) werden mit 0,15 g wasserfr. Natriumacetat und 0,5 ccm Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr 2 Stdn. auf 220° erhitzt. Das braune Produkt wird erst mit Wasser gut gewaschen und dann 3mal mit Alkohol ausgekocht. [Der in Alkohol unlösliche Anteil erweist sich als das Dilakton der 2,3-Dioxy-naphthalin-dizimtsäure-(1,4) (V), siehe dort.] Die alkohol. Filtrate werden eingeengt und über Nacht stehengelassen. Der braungelbe mikrokristalline Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert und bei 1 mm Hg und 220° als gelbes Öl destilliert. Die gelben Täfelchen schmelzen bei 222°.

$C_{27}H_{18}O_4$. Ber. C 79,79, H 4,46. Gef. C 79,78, H 4,36.

Fast unlösl. in Ligroin u. Ä.; Täfelchen von rhombischem Umrisse aus A., Amylalkohol, Eisessig und besonders schön aus Essigsäureanhydrid sowie aus verd. Aceton u. $C_5H_5N$; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit oranger Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper sehr stark hellblau.

Die Mikroanalysen hat größtenteils Herr Priv.-Doz. Dr. *E. Wiesenberger* durchgeführt.

# Über die Kondensation von Benzoin und Hydrochinon.

## 3. Mitteilung[1]: Einige Abkömmlinge des 5-Oxy-6-benzoyl- und des 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons.

Von

**W. Limontschew** und **O. Dischendorfer.**

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz.

*(Eingelangt am 30. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)*

Die beiden als Ausgangskörper benötigten 5-Oxy-6-benzoyl- und 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarone wurden nach *O. Dischendorfer* und *W. Limontschew*[1] aus dem lin. bzw. ang. Parabenzo-tetraphenyl-difurfuran durch die oxydative Aufsprengung je eines Furanringes und die Verseifung der entstandenen Benzoate gewonnen.

Das der „linearen Reihe" angehörende 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron liefert bei seiner Bromierung unter milden Bedingungen das gelbe 4-Brom-5-oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (I). Durch die Benzoylierung von I mittels Benzoylchlorid und Pyridin erhält man das farblose 4-Brom-5-benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (II), durch die Acetylierung das 4-Brom-5-acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (III). III gibt bei der oxydativen Aufsprengung seines Furanringes den einen der beiden theoretisch möglichen gemischten Essigsäure-Benzoesäure-Ester des 3-Brom-2,5-dibenzoyl-hydrochinons, nämlich das 3-Brom-2-acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (IV). Das 3-Brom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon (V) selbst kann aus IV leicht durch saure Verseifung in Form gelber Täfelchen gewonnen werden. Durch die Acetylierung von V erhält man das farblose 3-Brom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon-diacetat (VI).

Unsere Absicht war es, dem Körper VI durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohre zwei Moleküle Wasser

[1] 2. Mitteilung: Mh. Chem. **80**, 58 (1949).

zu entziehen und so das 3-Brom-derivat des von uns bereits beschriebenen Dilaktons der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,5)[1] darzustellen. Die Reindarstellung desselben gelang uns aber nicht: anscheinend spielen hier die zu große Beweglichkeit des Bromatoms und die verhältnismäßig hohe Reaktionstemperatur eine Rolle.

Auch das 3,6-Dibrom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon-diacetat (VII) (dargestellt aus dem 3,6-Dibrom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon[2]) liefert, der gleichen Reaktion unterworfen, nicht das erwartete Dibromderivat des Dilaktons der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,5).

Leicht dagegen gelingt die Reindarstellung des hellgelben 8-Brom-4,4′,5′-triphenyl-(furano-2′,3′ : 6,7-cumarin) (VIII) aus III, wobei bei gleicher Methode nur *ein* Molekül Wasser abzuspalten und mithin nur *ein* Laktonring zu bilden ist.

Die Methylierung des 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons wird wegen der geringen Löslichkeit desselben mit Vorteil in dem höher siedenden Amylalkohol ausgeführt. Das so entstehende farblose 5-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (IX) läßt sich durch die oxydative Aufsprengung des Furanringes leicht zum farblosen 2-Methoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (X) abbauen. X wird verseift. Das so erhaltene gelbe 2-Oxy-5-methoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (XI) wird zum 2-Methoxy-5-acetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (XII) acetyliert. Sowohl aus XII wie auch direkt aus XI läßt sich durch Abspaltung eines Moleküls Wasser mittels Essigsäureanhydrids und Natriumacetats das hellgelbe 6-Methoxy-7-benzoyl-4-phenyl-cumarin (XIII) gewinnen. Eigentümlich ist, daß sowohl XII als auch XIII bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 220° teilweise in das Dilakton der Hydrochinondizimtsäure-(2,5) übergehen.

Das der „angulären Reihe" angehörende 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron läßt sich leicht zum gelben 6-Brom-5-oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (XIV) bromieren. Das farblose Acetat (XV) desselben liefert bei der oxydativen Sprengung seines Furanringes das farblose 4-Brom-3-acetoxy-6-benzoyloxy-1,2-dibenzoyl-benzol (XVI). XVI läßt sich bei vorsichtiger Verseifung mit alkohol. Kalilauge zum gelben 5-Brom-2,3-dibenzoyl-hydrochinon (XVII) verseifen.

Sowohl XVII als auch XVI gehen bei der Behandlung mit kalter konz. Schwefelsäure sehr rasch unter Umlagerung in das rote 2,5-Diphenyl-3,4-(brom-maleinyl)-furan („Monobrom-2,5-diphenyl-3,4-chinofuran") (XVIII) über. Letzteres ist bereits von *R. Pummerer* und Mitarbeitern[3] auf anderem Wege, nämlich durch die Bromierung des 2,5-Diphenyl-3,4-chinofurans, dargestellt worden.

---

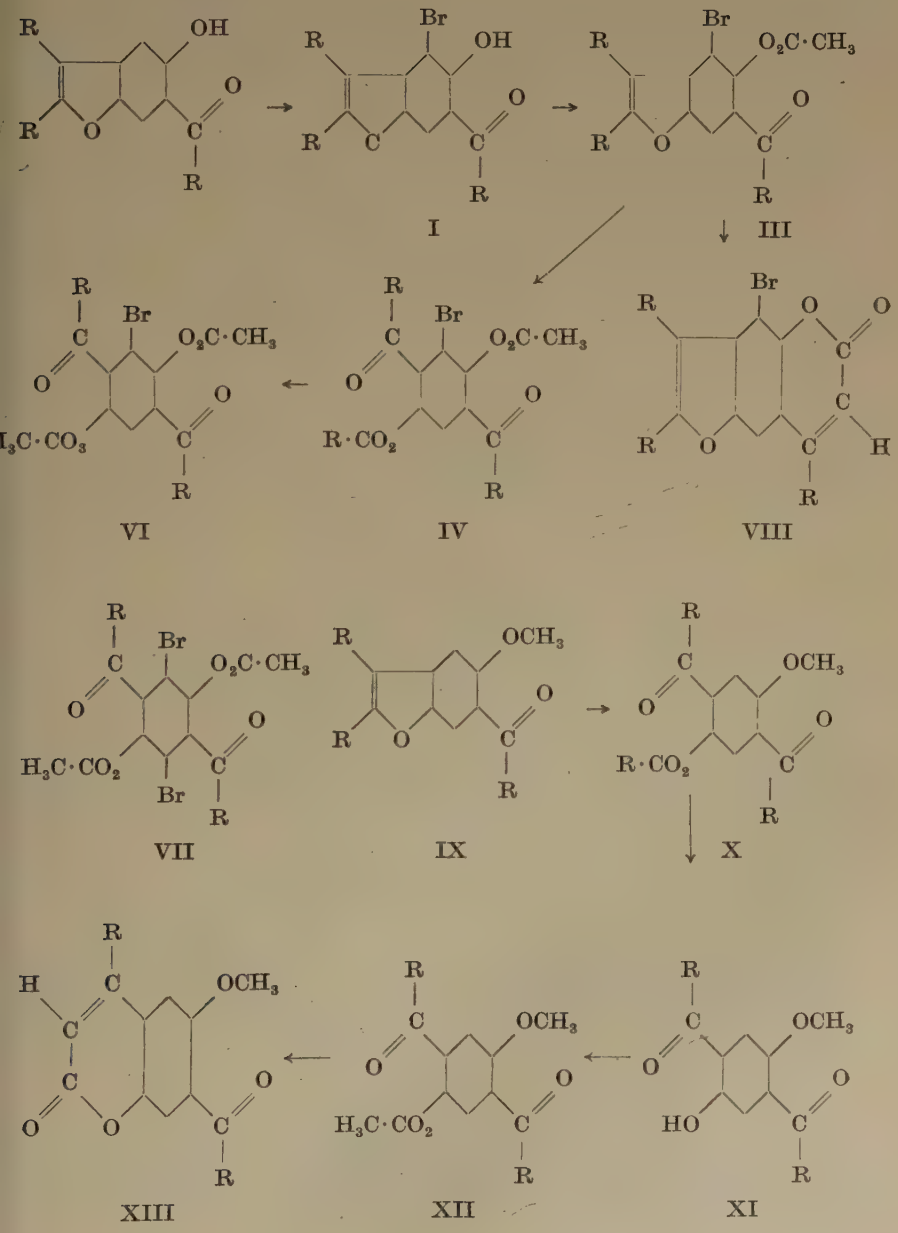
[2] *O. D.*, Mh. Chem. **66**, 214 (1935).

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1987 (1942).

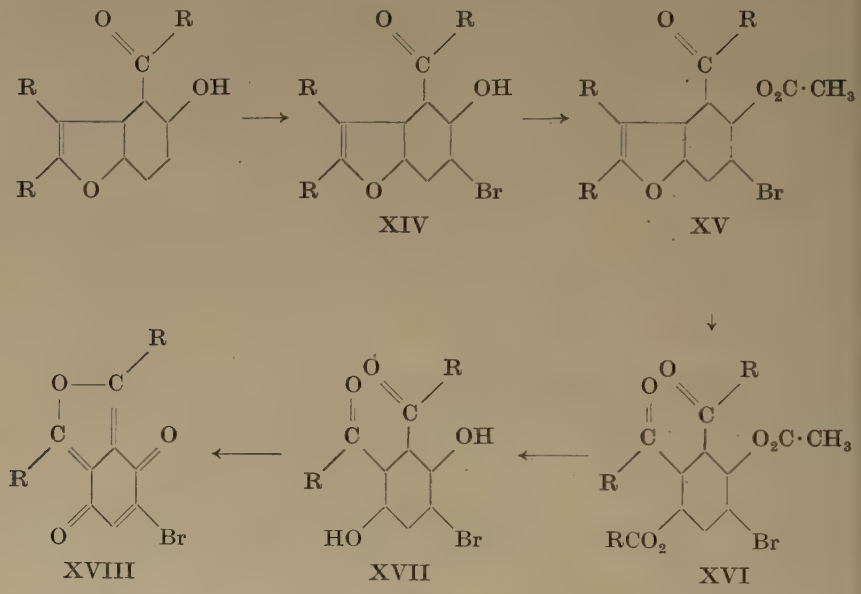
## Formelübersicht.

($R = C_6H_5$.)

A. Lineare Reihe:



B. Anguläre Reihe:



XIV XV XVI XVII XVIII

## Experimenteller Teil.

### A. Lineare Reihe.

*4-Brom-5-oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron* $C_{27}H_{17}BrO_3$ (I).

0,5 g 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron werden in 30 ccm $CCl_4$ gelöst, mit einer Lösung von 0,23 g Brom in 5 ccm $CCl_4$ versetzt und 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird mittels eines Luftstromes bei Zimmertemp. abgeblasen. Durch 1maliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol und 2maliges aus Eisessig erhält man goldgelbe Nädelchen, die nach kurzer Sinterung bei 182,5°[4] schmelzen. Reinausbeute 0,45 g (75% d. Th.).

$C_{27}H_{17}BrO_3$. Ber. C 69,09, H 3,65, Br 17,03. Gef. C 69,50, H 3,73, Br 16,64.

Kristalle auch aus wenig Amylalkohol, aus Ligroin sowie aus verd. $C_5H_5N$ od. Aceton; l. lösl. in $CS_2$, $CHCl_3$, Ä. u. $C_6H_6$; l. lösl. in alkohol. NaOH mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung in A. wird auf Zusatz von $FeCl_3$ tiefbraun; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit roter Farbe, in kleiner Menge auch in wäßr. Lauge, wenn man die Substanz erst durch Auflösen in Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in viel Wasser amorph macht.

*4-Brom-5-benzoyloxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron* $C_{34}H_{21}BrO_4$ (II).

0,2 g von I werden mit 3 ccm Benzoylchlorid und 3 ccm Pyridin 1 Std. zum Sieden erhitzt. Die nun farblose Lösung wird mehrmals mit warmem

[4] Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

Wasser digeriert, der Rückstand abgesaugt, getrocknet und aus Eisessig und Alkohol umkristallisiert. Die rechtwinkligen farblosen Tafeln schmelzen bei 149°.

$C_{34}H_{21}BrO_4$. Ber. C 71,21, H 3,69. Gef. C 71,66, H 3,68.

Tafeln auch aus $C_5H_{11}OH$ sowie aus verd. Aceton od. $C_5H_5N$; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm., ausgenommen Ligroin; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit orangeroter Farbe.

*4-Brom-5-acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron* $C_{29}H_{19}BrO_4$ (III).

0,2 g von I werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfr. Natriumacetat 1 Std. erhitzt. Aus Alkohol oder Eisessig erhält man rechteckige farblose Täfelchen vom Schmp. 161°.

$C_{29}H_{19}BrO_4$. Ber. C 68,09, H 3,75, Br 15,64. Gef. C 68,04, H 4,39, Br 15,10.

Tafeln auch aus Ligroin, aus wenig $C_5H_{11}OH$ u. aus verd. Aceton; l. lösl. in Ä., $CS_2$, $CHCl_3$, $C_6H_6$, $C_5H_5N$ u. Essigester; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit gelbroter Farbe.

*3-Brom-2-acetoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol* $C_{29}H_{19}BrO_6$ (IV).

0,4 g von III werden in 20 ccm gegen $CrO_3$ beständigen Eisessigs heiß gelöst, mit 0,15 g $CrO_3$ versetzt und 20 Min. gekocht. Die aus der eingeengten grünen Lösung mit Wasser gefällte Substanz wird aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen Stäbchen schmelzen bei 155°; die Schmelze entwickelt bei 250° lebhaft Gas.

$C_{29}H_{19}BrO_6$. Ber. C 64,10, H 3,52, Br 14,71. Gef. C 63,91, H 3,66, Br 14,13.

Stäbchen auch aus $C_5H_{11}OH$, Ligroin u. verd. Aceton; zieml. l. lösl. in Ä. u. Eisessig; l. lösl. in $CCl_4$, $CS_2$, $C_5H_5N$ u. $C_6H_6$; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit roter Farbe; die rote Lösung in alkohol. NaOH wird bei längerem Stehen hellgelb.

*3-Brom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon* $C_{20}H_{13}BrO_4$ (V).

0,4 g von IV werden bei Zimmertemp. unter Rühren in 8 ccm konz. $H_2SO_4$ im Laufe von 15 Min. verseift. Die orangerote Lösung wird in viel Wasser gegossen; der hellgelbe Niederschlag wird sehr gut mit Wasser gewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert. Die gelben Täfelchen schmelzen bei 216° unter Rotfärbung.

$C_{20}H_{13}BrO_4$. Ber. C 60,47, H 3,30. Gef. C 60,07, H 3,32.

Täfelchen auch aus viel Ligroin sowie aus wenig Eisessig od. $C_6H_6$; Nadeln aus verd. Aceton; lösl. in 8%iger wäßr. NaOH unter Rotfärbung; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit roter Farbe; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ rotbraun.

*3-Brom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon-diacetat* $C_{24}H_{17}BrO_6$ (VI).

0,2 g von V werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfr. Natriumacetat 1 Std. zum Sieden erhitzt. Die nun farblose Lösung wird mit Wasser versetzt und die ausfallende kristalline Masse aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen sechsseitigen Stäbchen schmelzen bei 128°.

$C_{24}H_{17}BrO_6$. Ber. C 59,89, H 3,56. Gef. C 59,62, H 3,38.

Stäbchen auch aus wenig Ligroin od. $C_5H_{11}OH$ sowie aus verd. Aceton; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; k. konz. $H_2SO_4$ löst l. mit gelbroter Farbe.

*3,6-Dibrom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon-diacetat* $C_{24}H_{16}Br_2O_6$ (VII).

0,1 g 3,6-Dibrom-2,5-dibenzoyl-hydrochinon werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfr. Natriumacetat 1 Std. zum Sieden erhitzt. Die erst gelbe Lösung wird rasch farblos. Das mit Wasser gefällte Produkt wird aus Alkohol und Eisessig umkristallisiert. Die farblosen Blättchen von rhombischem Umriß sintern bei 228° und schmelzen unter Gelbfärbung und Gasentwicklung bei 235°.

$C_{24}H_{16}Br_2O_6$. Ber. C 51,43, H 2,89, Br 28,54. Gef. C 51,17, H 2,62, Br 28,19.

Kurze Prismen aus verd. Aceton od. $C_5H_5N$; unlösl. in Ä. und Ligroin; schwer lösl. in $CS_2$ u. $CCl_4$; l. lösl. in siedendem $C_6H_6$; alkohol. Lauge löst erst in der Wärme mit roter Farbe; k. konz. $H_2SO_4$ löst l. mit goldgelber Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper mit schwach gelber Farbe.

*8-Brom-4,4',5'-triphenyl-(furano-2',3' : 6,7-cumarin)* $C_{29}H_{17}BrO_3$ (VIII).

0,2 g von III (oder I) werden mit 0,3 g Essigsäureanhydrid und 0,6 g wasserfr. Natriumacetat in einem Einschlußrohr 2 Stdn. auf 220 bis 230° erhitzt. Die braune kristalline Masse wird mit Wasser ausgekocht, mit kaltem Eisessig gewaschen, getrocknet und bei 240 bis 250° und 0,4 mm Hg im $CO_2$-Strom sublimiert. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Eisessig schmelzen die hellgelben flachen Nädelchen bei 327°.

$C_{29}H_{17}BrO_3$. Ber. C 70,60, H 3,47, Br 16,20. Gef. C 70,46, H 3,58, Br 16,05.

Nädelchen auch aus Essigsäureanh., $C_5H_5N$, $C_6H_5Cl$ u. $C_5H_{11}OH$; wenig lösl. in $C_6H_6$; fast unlösl. in den niedrig siedenden organ. Lösungsm.; allmählich lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper schwach gelblich.

*5-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron* $C_{28}H_{20}O_3$ (IX).

0,8 g 5-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron werden in einem Gemisch von 20 ccm Amylalkohol und 5 ccm 50%iger wäßr. KOH zum Sieden erhitzt, wobei die Substanz mit orangegelber Farbe in Lösung geht. Nunmehr werden im Sieden innerhalb von 15 Min. unter Schütteln abwechselnd portionsweise insgesamt 20 ccm frisch destilliertes Dimethylsulfat und die nötige Menge an 50%iger KOH zugegeben, wobei jedesmal eine lebhafte Reaktion eintritt. Um die lästige Ausscheidung von Kaliumsulfat zu vermeiden, werden 20 ccm Wasser zugesetzt. Die Farbe der Lösung verblaßt allmählich und ändert sich schließlich nicht mehr. Beim Abkühlen fallen aus der amylalkohol. Schicht farblose Kristalle aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert werden. Die langen Nadeln schmelzen bei 141°.

$C_{28}H_{20}O_3$. Ber. C 83,15, H 4,98, $OCH_3$ 7,67. Gef. C 83,38, H 5,06, $OCH_3$ 7,19.

Nadeln auch aus Ligroin sowie aus verd. Aceton, $C_5H_5N$ od. Eg.; k. konz. $H_2SO_4$ löst l. mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure vorübergehend in grün und dann in schwach rötlichgelb übergeht.

*2-Methoxy-5-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol* $C_{28}H_{20}O_5$ (X).

0,5 g von IX werden in 15 ccm oxydationsbeständigem Eisessig heiß gelöst und binnen 20 Min. portionsweise mit insgesamt 0.25 g $CrO_3$ versetzt. Nach dem Einengen des Eisessigs auf die Hälfte fällt beim Erkalten ein kristallines Produkt aus, das mit etwas Eisessig und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wird. Die farblosen vierseitigen langen Prismen schmelzen bei 155,5°. Ausbeute 0,35 g (65% d. Th.).

$C_{28}H_{20}O_5$. Ber. C 77,05, H 4,62. Gef. C 77,33, H 4,73.

Aus Ligroin u. wenig Eg. sechseckige Tafeln, aus verd. Aceton u. $C_5H_5N$ Nadelbüschel; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; k. konz. $H_2SO_4$ löst l. mit roter Farbe.

*2-Oxy-5-methoxy-1,4-dibenzoyl-benzol* $C_{21}H_{16}O_4$ (XI).

0,5 g von X werden in 25 ccm 1%iger alkohol. KOH 30 Min. am Wasserbade erhitzt, wobei die Substanz mit oranger Farbe in Lösung geht. Der Alkohol wurde möglichst abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit $CO_2$ gesättigt. Die ausgefallenen orangegelben Flocken werden aus Alkohol umkristallisiert. Die gelben langen prismatischen Stäbchen schmelzen bei 149°.

$C_{21}H_{16}O_4$. Ber. C 75,89, H 4,85. Gef. C 75,79, H 4,60.

Aus $C_5H_{11}OH$ u. Ligroin sowie aus verd. Aceton und $C_5H_5N$ Blätter von rhombischem Umrisse; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; die Lösung in A. färbt sich auf Zusatz von $FeCl_3$ tief grünbraun; k. konz. $H_2SO_4$ löst l. mit roter Farbe; aus der hellgelben Lösung in 8%iger wäßr. NaOH scheidet sich beim Erkalten das Na-Salz von XI in Form langer gelber Nadeln aus, die auf Wasserzusatz sofort in Lösung gehen.

*2-Methoxy-5-acetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol* $C_{23}H_{18}O_5$ (XII).

0,2 g von XI werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfr. Natriumacetat 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die durch Eingießen der Lösung in Wasser gefällte Substanz wird aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen flachen Stäbchen schmelzen bei 125°.

$C_{23}H_{18}O_5$. Ber. C 73,79, H 4,84. Gef. C 73,91, H 4,70.

Nadeln auch aus $C_5H_{11}OH$ u. Ligroin sowie aus verd. Aceton u. $C_5H_5N$; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; k. konz. $H_2SO_4$ löst l. mit roter Farbe.

*6-Methoxy-7-benzoyl-4-phenyl-cumarin* $C_{23}H_{16}O_4$ (XIII).

0,2 g von XII werden mit 0,6 ccm Essigsäureanhydrid und 0,6 g wasserfr. Natriumacetat 2 Stdn. im Einschlußrohr auf 220° erhitzt. Die braune kristalline Masse wird mit Wasser ausgekocht und bei 200° und 0,4 mm Hg destilliert. Durch 2maliges Umkristallisieren aus wenig Alkohol erhält man hellgelbe lange vierkantige Stäbchen, die bei 177° schmelzen. Ausbeute an reiner Substanz 0,05 g.

$C_{23}H_{16}O_4$. Ber. C 77,51, H 4,53, $OCH_3$ 8,70. Gef. C 77,56, H 4,58, $OCH_3$ 8,77.

Rechteckige Täfelchen auch aus Ligroin u. $C_5H_{11}OH$; Nadeln aus verd. $C_5H_5N$ u. Aceton; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm.; k. konz.

$H_2SO_4$ löst mit gelber Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper mit starker grüngelber Farbe.

Die bei der Vakuumdestillation von XIII im Schiffchen zurückbleibende braune Masse liefert bei 260 bis 280° und 0,4 mm Hg im $CO_2$-Strom ein gelbes kristallines Sublimat, das sich nach dem Umkristallisieren aus Pyridin durch seinen Schmp. (364°), seine Analysenwerte und seine Eigenschaften als das Dilakton der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,5) $C_{24}H_{14}O_4$ erweist. Ausbeute 0,06 g.

Die durch die eben beschriebene Reaktion dargetane Möglichkeit der Umwandlung eines Methoxykörpers in die entsprechende Acetoxyverbindung (und dann durch Wasserabspaltung in ein Lakton) ist eigenartig und unerwartet. Da XIII bei dieser Reaktion ein Zwischenprodukt sein konnte, machten wir den Versuch, auch XIII in das genannte Dilakton überzuführen: 0,03 g von XIII werden mit 0,2 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfr. Natriumacetat durch 2 Stdn. im Einschlußrohr auf 260 bis 270° erhitzt, mit Wasser ausgekocht und wie oben im Vak. fraktioniert sublimiert. Man erhält so tatsächlich 0,01 g des Dilaktons der Hydrochinon-dizimtsäure-(2,5).

## B. Anguläre Reihe.

*6-Brom-5-oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron* $C_{27}H_{17}BrO_3$ (XIV).

0,3 g 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron werden in 25 ccm $CCl_4$ gelöst und mit einer Lösung von 0,15 g Brom in 5 ccm $CCl_4$ 24 Stdn. bei Zimmertemp. unter Chlorcalciumverschluß stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird am Wasserbade abdestilliert, der gelbe feste Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert. Die blaßgelben langgestreckten Prismen schmelzen bei 190°.

$C_{27}H_{17}BrO_3$. Ber. C 69,09, H 3,65. Gef. C 69,31, H 3,85.

Lange Prismen mit spitzen Enden auch aus $C_5H_{11}OH$, Eg. od. viel Ligroin, Nadeln aus verd. Aceton oder $C_5H_5N$; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; 1- bis 2%ige wäßr. NaOH löst erst in der Hitze mit gelber Farbe; k. konz. $H_2SO_4$ löst l. mit roter Farbe; die Lösung in A. wird auf Zusatz von $FeCl_3$ braun.

*6-Brom-5-acetoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron* $C_{29}H_{19}BrO_4$ (XV).

0,3 g von XIV werden durch 1 Stdn. mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfr. Natriumacetat am Drahtnetze erhitzt. Die nunmehr farblose Lösung wird in Wasser gegossen und die ausgefallene kristalline Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen Nädelchen schmelzen bei 163,5°. Bei 230 bis 240° entwickelt die Schmelze lebhaft Gas.

$C_{29}H_{19}BrO_4$. Ber. C 68,09, H 3,75. Gef. C 68,33, H 3,92.

Stäbchenbüschel auch aus $C_5H_{11}OH$ sowie aus wenig Ligroin od. Eg.; Nädelchen aus verd. Aceton u. $C_5H_5N$; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; l. lösl. in k. konz. $H_2SO_4$ mit braunroter Farbe; im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark gelb.

*4-Brom-3-acetoxy-6-benzoyloxy-1,2-dibenzoyl-benzol* $C_{29}H_{19}BrO_6$ (XVI).

0,2 g von XV werden in 10 ccm oxydationsbeständigem Eisessig gelöst und innerhalb von 20 Min. portionsweise mit 0,075 g $CrO_3$ (ber. für 2 Atome Sauerstoff pro Molekül von XV und einen 10%igen Überschuß) versetzt.

Nach weiteren 10 Min. Kochens wird die Lösung stark eingeengt und mit kleinen Mengen Wasser versetzt. Die ausgefallene kristalline Substanz wird mit Wasser gut gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die farblosen schräg abgeschnittenen Prismen schmelzen bei 157,5°.

$C_{29}H_{19}BrO_6$. Ber. C 64,10, H 3,52. Gef. C 64,39, H 3,68.

Flache Stäbchen aus Ligroin u. wenig Eg.; Rosetten aus $C_5H_{11}OH$ u. verd. Aceton; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm.; k. konz. $H_2SO_4$ löst l. mit tiefblauvioletter Farbe (Bildung von Bromchinofuran).

*5-Brom-2,3-dibenzoyl-hydrochinon* $C_{20}H_{13}BrO_4$ (XVII).

0,1 g von XVI werden in 10 ccm 1%iger alkohol. KOH 10 Min. am Wasserbade erhitzt. Der Alkohol wird dann möglichst abdestilliert und der Rückstand in 300 ccm Wasser gelöst. In die rote Lösung wurde $CO_2$ eingeleitet; der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus Ligroin oder verd. Alkohol umkristallisiert. Die flachen gelben Nädelchen schmelzen nach kurzer Sinterung bei 174°.

$C_{20}H_{13}BrO_4$. Ber. C 60,47, H 3,30. Gef. C 60,66, H 3,24.

Nadelbüschel auch aus verd. Eg. u. Aceton; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. organ. Lösungsm.; in heißem Wasser sehr wenig löslich mit gelber Farbe; k. konz. $H_2SO_4$ löst l. mit tiefblauvioletter Farbe (Bildung von Bromchinofuran).

*2,5-Diphenyl-3,4-(brom-maleinyl)-furan* $C_{20}H_{11}BrO_3$ (XVIII).

0,1 g von XVI oder von XVII werden in 5 ccm konz. Schwefelsäure bei Zimmertemp. unter Rühren gelöst und 10 Min. stehen gelassen. Die tiefblauviolette Lösung wird in viel kaltes Wasser gegossen, der rote Niederschlag wird filtriert, gut gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die leuchtend roten gebogenen und pinselartig verzweigten Nädelchen schmelzen bei 168°.

$C_{20}H_{11}BrO_3$. Ber. C 63,34, H 2,92. Gef. C 63,36, H 2,95.

Rote Nadeln auch aus Eisessig, aus wenig $C_5H_{11}OH$ od. Ligroin sowie aus verd. Aceton od. $C_5H_5N$; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; k. konz. $H_2SO_4$ löst mit tiefblauvioletter Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark rot.

Die Substanz erwies sich durch den Schmp., den Mischschmp. sowie alle Eigenschaften als identisch mit dem nach *R. Pummerer* u. Mitarbeitern[3] durch Bromieren von 2,5-Diphenyl-3,4-chinofuran erhaltenen Monobromderivat des letzteren.

Die Elementaranalysen hat Herr Priv.-Doz. Dr. *E. Wiesenberger* (Universität Graz) durchgeführt.

# Eine Schnellmethode zur Aufnahme von Schmelzdiagrammen.

II. Mitteilung.

Von

**L. Kofler und H. Winkler** (Innsbruck).

*(Eingelangt am 23. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Jan. 1950.)*

Bei der Mikrothermoanalyse und bei der in der I. Mitteilung[1] beschriebenen Schnellmethode zur Aufnahme von Schmelzdiagrammen werden bei der Herstellung der mikroskopischen Präparate die Substanzen zwischen Deckglas und Objektträger durchgeschmolzen und dann durch Abkühlen zum Erstarren gebracht. Für diesen Zweck benützten wir anfangs das Heizmikroskop. Dabei muß man den Mikroheiztisch auf die zum Durchschmelzen erforderliche Temperatur bringen, die oft wesentlich höher liegt als die Temperatur, bei der dann die Untersuchung des wiedererstarrten Präparats durchgeführt wird. Um das überflüssige Erhitzen des Mikroheiztisches zu vermeiden und um das Heizmikroskop ganz für seinen eigentlichen Zweck zur Verfügung zu haben, wurde ein „Vorwärmer" eingerichtet. Dieser bestand zuerst aus einem langen Aluminiumblechstreifen, der am einen Ende auf eine elektrische Heizplatte angeschraubt war und mit dem anderen Ende frei in den Raum ragte. Diese einfache Einrichtung wurde während des Arbeitens dauernd im Betrieb gehalten und erfüllte ihren Zweck als „*Vorwärmer*", denn auf dem Aluminiumstreifen standen jederzeit alle Temperaturbereiche zwischen Raumtemperatur und $\sim 300°$ zur Verfügung. Dadurch konnten wir die mikroskopischen Präparate bei geeigneter Temperatur rasch schmelzen, ohne das Heizmikroskop zu mißbrauchen.

Aus dem Vorwärmer entwickelte sich die *Heizbank*, bei der durch entsprechende Auswahl und Form der Metalle ein annähernd lineares Temperaturgefälle im Bereich von $\sim 265°$ bis $\sim 50°$ erreicht und durch eine eichfähige Temperaturskala eine genaue Temperaturablesung möglich ist[2]. Die Heizbank kann auch als selbständiges Gerät zur Bestimmung von Schmelzpunkten, eutektischen Temperaturen und für manche andere Zwecke benützt werden.

[1] *A.* und *L. Kofler*, Mh. Chem. **78**, 23 (1948).
[2] *L.* und *W. Kofler*, Mikrochem. **34**, 374 (1949).

Wenn man bei der Aufnahme von Zustandsdiagrammen die Heizbank nur als „Vorwärmer" *zur Herstellung der mikroskopischen Präparate* benützt, so daß das Heizmikroskop ganz für die mikroskopische Untersuchung zur Verfügung steht, bedeutet dies eine beträchtliche Zeitersparnis.

Man kann aber die Heizbank auch unmittelbar für die thermische Analyse heranziehen und auf ihr die Punkte der primären Kristallisation und eutektische Temperaturen feststellen.

Zur Bestimmung der *Punkte der primären Kristallisation* achtet man auf das *Klarschmelzen* oder das *Schmelzende* und stellt beim Ablesen den Zeiger auf die Grenze zwischen den vollständig klaren und den eben noch trüben Tropfen. Wir streuen die Mischung in mehreren kleinen Häufchen auf die Heizbank und warten einige Sek., bis das Klarschmelzen nicht mehr weiter fortschreitet. Zum Beobachten und Ablesen empfiehlt sich die Anwendung einer Lupe mit etwa 6facher Vergrößerung.

Bei Systemen mit einfachem Eutektikum genügt oft ein gründliches *Pulverisieren* und *Mischen* in einer kleinen Reibschale, gegebenenfalls unter Zusatz einiger Tropfen eines leichtflüchtigen Lösungsmittels. Im allgemeinen ist es aber besser, die Mischung *durchzuschmelzen*. Daß durch das Schmelzen im allgemeinen eine innigere Mischung erzielt werden kann als durch noch so sorgfältige Verreibung der festen Substanz, ist bekannt. Aus diesem Grunde verläuft bei Gemischen, die vorher durchgeschmolzen wurden, die Klarschmelzgrenze mehr geradlinig als bei Gemischen, die durch bloßes Verreiben hergestellt wurden. Dazu kommt noch ein weiterer Umstand. Bei nur verriebenen Mischungen liegen in den nicht ganz klaren Tropfen die letzten Reste fester Substanz in Form von kleinen Kristallen vor, die sich oft nicht leicht von irgendwelchen Lichtreflexen unterscheiden lassen. In den Mischungen dagegen, die vorher durchgeschmolzen und nach dem Wiedererstarren verrieben wurden, erscheinen die nicht völlig geschmolzenen Tropfen milchig getrübt und heben sich dadurch schärfer von den klaren Schmelztropfen ab.

Das *Durchschmelzen* der Mischungen kann auf der Heizbank rasch und einfach durchgeführt werden. Man legt ein $\sim 0{,}4$ bis 0,8 mm dickes, $\sim 12 \times 17$ mm messendes Blättchen aus Kupfer oder Aluminium oder ein Deckglas auf die Heizbank bei einer Temperatur, die etwa 20° über dem zu erwartenden Klarschmelzpunkt der Mischung liegt. Dann bringt man auf das Blättchen eine Lanzettnadel voll der Mischung. Das Schmelzen ist nach wenigen Sek. beendet, worauf man das Blättchen unverzüglich von der Heizbank auf eine kalte Unterlage überträgt. Wenn hier das Erstarren nicht sofort erfolgt, kratzt man mit der Lanzettnadel, an der noch Spuren der betreffenden Pulvermischung haften. Die erstarrte Masse wird auf einen Objektträger abgekratzt und hier durch Verreiben mit einem zweiten Objektträger oder mit einem kleinen Metallspatel gepulvert. Das Pulver wird durch Abstreifen vom Objektträger so auf die Heizbank aufgebracht, daß Tropfen nicht größer als ein Stecknadelkopf entstehen.

Bei dieser Arbeitsweise ist das Ablesen des Klarschmelzpunktes auf der Heizbank im allgemeinen leichter als im Kapillarröhrchen. Auch gefärbte Substanzen verursachen in der Regel keine Schwierigkeiten. Die Bestimmung läßt sich in einem Bruchteil der Zeit durchführen, die bei den bisherigen Methoden notwendig ist. Für das Durchschmelzen der Mischung auf der Heizbank, das Erstarren, Pulverisieren der erstarrten Masse und für die Bestimmung des Klarschmelzpunktes braucht man durchschnittlich etwa 3 Min.

Sehr stark flüchtige Stoffe eignen sich nicht für die Untersuchung auf der Heizbank. Dies gilt aber nur für ganz besonders hohe Flüchtigkeit, wie z. B. beim Campher, Borneol und Hexachloräthan. Bei anderen Substanzen, wie z. B. Salicylsäure, Benzoesäure und Veronal, deren leichte Sublimierbarkeit bekannt ist und in der Mikrochemie zu ihrem Nachweis benützt wird, kann man ohne Schwierigkeiten den Klarschmelzpunkt von Gemischen bestimmen. Denn auf der Heizbank erfolgt das Schmelzen der Mischung und die Ablesung des Klarschmelzpunktes rascher als eine Änderung der Zusammensetzung der Mischung durch Verflüchtigung der einen Komponente.

Bei manchen Mischungen mit leicht flüchtigen Stoffen beobachtet man nach der ersten raschen Ablesung des Klarschmelzpunktes allmählich ein schärferes Hervortreten der Grenze zwischen den klaren und den trüben Tropfen. Es scheiden sich nämlich in den vorher nur schwach getrübten Tropfen wieder größere Mengen von fester Substanz aus, bisweilen können die trüben Tropfen nach $^1/_2$ bis 1 Min. wieder vollständig erstarren, während die klaren Tropfen entweder dauernd klar bleiben oder erst viel später ebenfalls zu kristallisieren beginnen. Diese Erscheinung, die man beispielsweise bei dem System Bensoesäure : Salicylsäure bei Mischungen beobachtet, die auf dem von der Salicylsäure absteigenden Ast des Diagramms liegen, ist in folgender Weise zu erklären. Aus den Schmelztropfen verflüchtigen sich beide Substanzen, aber die Benzoesäure in größerem Ausmaße. In den vorher getrübten Tropfen führt dies zur Ausscheidung einer vermehrten Menge von Salicylsäurekristallen, während in den klaren Tropfen längere oder kürzere Zeit hindurch oder überhaupt keine Ausscheidung von Salicylsäure erfolgt, daher keine Keime vorhanden sind und die Schmelze wenigstens einige Zeit hindurch in unterkühltem Zustand verharrt.

Auf der Heizbank kann man auch die *eutektische Temperatur* des Gemisches feststellen. Bei allen Mischungen mit Ausnahme des Eutektikums sieht man auf der Heizbank drei Zonen: Eine Zone mit klaren Schmelztropfen, anschließend eine „feuchte" Zone und dann eine feste trockene Zone. Die „feuchte" Zone entspricht dem Bereich zwischen der eutektischen Temperatur und dem Punkt der primären Kristallisation. Die Grenze zwischen Feucht und Trocken, der „*Schmelzbeginn*", ist um

so schärfer, je näher das Mischungsverhältnis dem des Eutektikums liegt. Man kann aber auch bei weit davon abweichenden Mischungen die Grenze erkennen.

Für die Bestimmung der eutektischen Temperatur ist die Heizbank dem Kapillarröhrchen überlegen, und zwar — ganz abgesehen von der großen Zeitersparnis — hinsichtlich der Leichtigkeit der Ablesung, der guten Reproduzierbarkeit und der Empfindlichkeit. Beispielsweise kann man bei dem System Pyramidon : Phenacetin, bei dem das Eutektikum bei 80° und 32% Phenacetin liegt, die eutektische Temperatur in allen Mischungen zwischen 5 und 90% Phenacetin leicht und sicher erkennen. Bei dem System Zimtsäure : Benzoesäure (Eutektikum bei 83° und 53% Benzoesäure) erhielt *Schudel*[3] im Kapillarröhrchen nur zwischen 40 und 71% Benzoesäure ungefähr gleiche „Auftaupunkte"; bei Mischungen mit einem höheren oder niedrigeren Benzoesäuregehalt beobachtete die Autorin höhere Werte, z. B. fand sie bei einem Benzoesäuregehalt von 22,5% bzw. 91,5% Auftaupunkte von 87° und 95,5°. Auf der Heizbank dagegen kann man im ganzen Bereich von 10 bis 90% Benzoesäure gleichmäßig die eutektische Temperatur von 83° ablesen.

Die auf der Heizbank ermittelten eutektischen Temperaturen stimmen im allgemeinen mit den auf dem Heizmikroskop abgelesenen überein. Die mikroskopische Arbeitsweise ist allerdings empfindlicher, denn hier kann man in der Regel schon bei nur 1% der einen Komponente die eutektische Temperatur am Schmelzbeginn erkennen[4].

Bei *Mischungen genau im eutektischen Verhältnis* ist auf der Heizbank ein einheitlicher Schmelzpunkt, das heißt eine scharfe Grenze zwischen fest und flüssig ohne dazwischenliegende feuchte Zonen zu erwarten. Um dies zu erreichen, muß das Gemisch bei feinster Korngröße homogen sein, eine Forderung, die oft nicht leicht zu erfüllen ist. Das gilt in gleicher Weise auch für die Bestimmung im Kapillarröhrchen und unter dem Mikroskop, wo man auch nur bei feinkörnigen homogenen eutektischen Mischungen einen scharfen Schmelzpunkt erhält.

Bei Systemen mit *Molekülverbindungen* genügt bloßes Verreiben der festen Substanz nicht; hier ist ein vorausgehendes Durchschmelzen unerläßlich, um die verschiedenen eutektischen Temperaturen und die Schmelzpunkte der Molekülverbindungen festzustellen. In einzelnen Fällen erhält man auch ohne vorausgehendes Durchschmelzen den Schmelzpunkt einer Molekülverbindung, nämlich dann, wenn sich die Molekülverbindung schon beim bloßen Verreiben bei Raumtemperatur oder unmittelbar beim Auflegen auf die Heizbank bildet. Trotzdem

[3] *H. Schudel*, Beiträge zur Bestimmung des Schmelzpunktes. Dissert. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich, 1947.

[4] *L.* und *A. Kofler*, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.

empfiehlt sich ganz allgemein ein Durchschmelzen und Verreiben der erstarrten Masse, weil dadurch ein scharfer Schmp. der Molekülverbindung erreicht wird.

Verbindet man die Punkte des Schmelzbeginns, so erhält man eine Kurve, die der „Sinterpunktkurve" von *Stock*[5] bzw. der „Auftaukurve" von *Rheinboldt*[6] entspricht, dabei „weist ein steiles und spitzes Maximum wie ein Zeiger" auf die Verbindung (*Stock*[5]). Für die Beurteilung der Zusammensetzung einer Molekülverbindung zieht *Stock* die „Sinterpunktskurve" der nach seiner Meinung schwieriger und weniger zuverlässig bestimmbaren Schmelzpunktskurve vor. *Rheinboldt* benützt eine Kombination beider Kurven zur Charakterisierung.

Auf der Heizbank lassen sich beide Kurven, die des Schmelzbeginns und des Schmelzendes, ohne Schwierigkeiten und in viel kürzerer Zeit ermitteln als im Kapillarröhrchen.

Das Wesen unserer in der I. Mitt. beschriebenen Schnellmethode besteht darin, daß zuerst mit Hilfe unserer „Kontaktmethode" in einem einzigen mikroskopischen Präparat festgestellt wird, ob das System ein einfaches Eutektikum, eine oder mehrere Molekülverbindungen oder Mischkristalle bildet. Dabei wird gleichzeitig die eutektische Temperatur und die Temperatur anderer ausgezeichneter Punkte festgestellt. Nachdem durch diese sozusagen qualitative Analyse die Grundform des Systems erkannt ist, haben die Versuche mit Mischungen nur noch die Aufgabe, die qualitativen Verhältnisse zu ermitteln.

Für diese letzteren Versuche ziehen wir nun, soweit es sich nur um die Bestimmung des Schmelzendes von Mischungen und nicht um irgendwelche besser unter dem Mikroskop zu lösende Fragen handelt, die Heizbank heran. Dadurch läßt sich der Zeitaufwand für die Aufnahme eines Schmelzdiagramms weiter herabsetzen; bei Systemen mit einfachem Eutektikum auf etwa 40 Min.

Die Heizbank und das Heizmikroskop sind bei den Optischen Werken *C. Reichert*, Wien XVII, erhältlich.

---

[5] *A. Stock*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2059 (1909).

[6] *H. Rheinboldt*, J. prakt. Chem. **111**, 242 (1925); in *Houben*, Die Methoden der organischen Chemie, Bd. I, S. 1169. 1925.

# Reduktionen an Diazoketonen.

Von

**W. Gruber** und **Herta Renner.**

Mit 1 Abbildung.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 30. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)*

Diazoketone wurden erstmalig von *L. Wolff*[1] reduziert. Der Autor unterzog Diazoacetophenon der Behandlung mit Schwefelwasserstoff

$$C_6H_5COCHN_2 + H_2S \rightarrow C_6H_5COCH{=}N_2H_2 + S$$

und erhielt dabei eine Verbindung, in der er das Vorliegen des Hydrazons vermutete, da mit verdünnter Säure schon Hydrazin abspaltbar war.

Frühere Arbeiten, die Reduktionen von aliphatischen Diazokörpern beinhalten, stammen von *Th. Curtius*[2] und *R. Jay*[3]. Diese Autoren erhielten bei der Reduktion von Diazoessigester im sauren Medium (Zinkstaub und Eisessig) die Hydrazinverbindung, die sich weiter zu Glykokollester reduzieren ließ. Im alkalischen Medium (Zinkstaub und Natronlauge und Ferrosulfat mit Natronlauge) entstand jedoch der Hydrazinoessigester. Die katalytische Hydrierung, welche *Staudinger* und Mitarbeiter[4] an Diphenyldiazomethan durchführten, ergab Diphenylmethan und führte die Bearbeiter zur Annahme einer 1,3-Addition von Wasserstoff und Abspaltung von Stickstoff:

$$(C_6H_5)_2CN_2 + H_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CHN{=}NH \rightarrow (C_6H_5)_2CH_2 + N_2.$$

Auf Diazomalonester ließ sich allerdings die Annahme einer Stickstoffabspaltung nicht anwenden, da hieraus unter den gleichen Bedingungen das Hydrazon des Oxomalonesters entstand. Das analoge Endprodukt erhielt *O. Dimroth*[5] bei der Reduktion von Diazomalonanilidosäureester mit Schwefelwasserstoff. Über analoge Stufen sollte die Reduktion des Diazodiphenylmethans mit Aluminiumamalgam verlaufen, die nach den genannten Autoren als Endprodukt das Amin und Ammoniak liefert.

---

[1] Liebigs Ann. Chem. **394**, 23 (1912).

[2] *Th. Curtius*, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 956 (1884); J. prakt. Chem. (2), **38**, 440 (1888); **39**, 31, 128 (1889).

[3] *Th. Curtius* und *R. Jay*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 775 (1894).

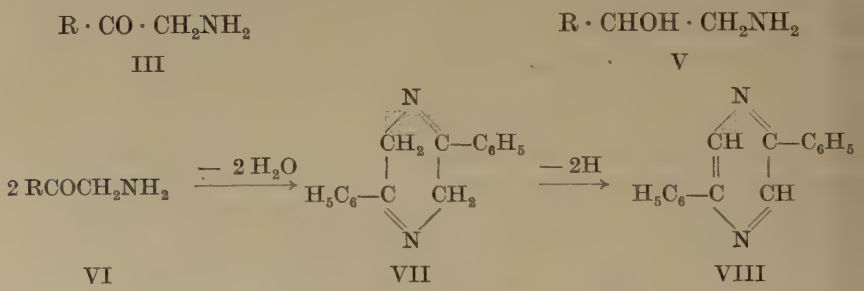
[4] *H. Staudinger*, *Alice Gaule* und *J. Siegwart*, Helv. chim. Acta **4**, 212 (1921).

[5] Liebigs Ann. Chem. **373**, 361 (1910).

Im folgenden sollen nun eine Reihe von Reduktionsversuchen beschrieben werden, die wir unternahmen, um eine brauchbare Methode zur Darstellung von Aminoalkoholen aus Diazoketonen zu finden.

Zur Ausführung von chemischen Reduktionen haben wir das Diazoketon in Äther gelöst, das Metall mit dieser Lösung überschichtet und unter Rühren Säure zugesetzt. Aus den Versuchsergebnissen konnte man erkennen, daß diese Methode (Zinkstaub und Säure, Aluminiumamalgam und Natriumamalgam mit Eisessig) durchwegs zur Bildung von Ketonen führte. Reduktionen, die unter tropfenweisem Zusatz von Mineralsäure zum Metall oder Amalgam durchgeführt wurden, ergaben bessere Ausbeuten an Keton (III).

Für die katalytische Hydrierung lösten wir das Diazoketon im allgemeinen in Alkohol und schüttelten wie üblich mit Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre. Dabei fanden wir in den meisten Fällen neben Keton (III) auch den Aminoalkohol (V), lediglich das $\omega$-Diazoacetophenon stellte insofern eine Ausnahme vor, als daraus 2,5-Diphenyldihydropyrazin (VII) und 2,5-Diphenylpyrazin (VIII) entsteht. Schon *Gabriel*[6] stellte fest, daß aus Aminoacetophenon (VI) diese Produkte entstehen.




Unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung ergaben aliphatische Diazoketone immer weniger Aminoalkohol als aromatische (neben Methylketon). Hierbei verhält sich 1-Diazo-4-phenylbutanon-(2) aus Dihydrozimtsäure erwartungsgemäß wie ein aliphatisches Diazoketon.

Aus diesen Ergebnissen erschien uns nun im großen und ganzen die Annahme gerechtfertigt, daß die Bildung von Methylketon über die Stufe des Aminoketons verläuft und das restliche Stickstoffatom als Ammoniak abgespalten wird. Tatsächlich deutet die Auffindung des Diphenylpyrazins aus $\omega$-Diazoacetophenon auf das intermediäre Vorliegen von Aminoketon hin. Gleichgültig, ob als Endprodukt bei der Hydrierung Aminoalkohol, Aminoketon oder Methylketon aufschien, es war fast immer ein Auftreten von Ammoniak festzustellen, der sich nur teilweise in der flüssigen Phase löst und damit die exakte Feststellung

[6] *S. Gabriel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1133 (1908).

des Wasserstoffverbrauchs unmöglich macht; dennoch gibt der unter gleichen Bedingungen abgelesene Wasserstoffverbrauch ein Maß für den praktischen Verlauf der Hydrierung, wie wir nach Aufarbeitung unter milden Bedingungen und Identifizierung der Reaktionsprodukte feststellen konnten.

Um diese Annahme zu erhärten und gleichzeitig eine Abspaltung des zweiten Stickstoffatoms als Ammoniak zu verhindern, variierten wir die Versuchsbedingungen so, daß wir während der Hydrierung portionenweise Aldehyd zusetzten und erwarteten, daß damit aus dem Aminoketon die *Schiff*sche Base entsteht, die natürlich in dem vorhandenen Milieu weiterhydriert wird. Die Versuchsergebnisse haben unsere Annahme bestätigt: Die Ausbeute an Aminoalkohol (IX), der der N-Alkylverbindung zugrunde liegt, wurde damit beträchtlich erhöht, die sonst

$$R \cdot CHOH \cdot CH_2NHR' \quad (IX)$$

$$R' = C_2H_5 \quad (X)$$

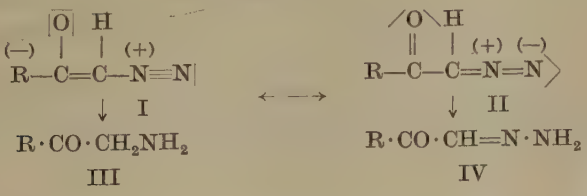
$$R' = C_3H_7 \quad (XI)$$

$$R' = C_6H_5CH_2 \quad (XII)$$

immer auftretenden Mengen von Harzen und Methylketon vermindert. Sowohl aromatische Aldehyde als auch aliphatische bildeten *Schiff*sche Base; die Ausbeute bei Verwendung von aliphatischen Aldehyden war jedoch größer als bei Einsatz von Aromaten. Nicht gelang es uns, die N-Methylverbindung darzustellen, obwohl wir Formaldehyd in seinen verschiedenen Formen (alkoholische Formaldehydlösung, Paraformaldehyd, Urotropin) heranzogen. Wir konnten nur verharzte Produkte isolieren.

Im Verlaufe unserer Arbeiten erreichte uns die Publikation von *L. Birkhofer*[7], worin der Autor Reduktionsversuche an Diazoketonen mit dem Endziel der Darstellung von Methylketonen beschreibt.

Dort wird die Annahme gemacht, daß den Diazoketonen grundsätzlich zwei Grenzformeln zuzuordnen sind:




Durch Anwesenheit einer negativierenden Gruppe, im einfachsten Fall einer Phenylgruppe, sollte Formel I begünstigt sein, die Hydrierung

[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 83 (1947).

folglich zu Aminoketon III führen. In anderen Fällen, also hauptsächlich bei aliphatischen Diazoketonen, sollte die Hydrierung nach Formel II zu Hydrazonen IV führen.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse unter unseren Versuchsbedingungen können wir diese Annahme also nicht bestätigen.

Übrigens haben andere Autoren[8, 9] durch starke Reduktionsmittel, wie Zinn(II)chlorid und Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure, in guten Ausbeuten Methylketon aus Diazoketon dargestellt.

Schließlich untersuchten wir auch an einigen Beispielen die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf Diazoketone, wobei wir im allgemeinen gute Ausbeuten an Aminoalkoholen bekamen. In der Reaktionsweise besteht hier kein auffallender Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Diazoketonen; eine Ausnahme bildete das Diazoketon aus Sebacinsäure, das nur Methylketon (XIII) neben verharzten Massen ergab, was wir auf die wegen seiner geringen Ätherlöslichkeit geänderten Versuchsbedingungen zurückführen. Das Diazoketon aus Veratrumsäure lieferte kein definiertes Produkt.

$$CH_3CO(CH_2)_8COCH_3 \quad \text{(XIII)}$$

Zur Analyse der verwendeten Diazoketone variierten wir die Methode nach *Dumas-Pregl*, da die übliche Verbrennung wegen vorzeitiger Zersetzung an rauhen Oberflächen viel zu niedrige Stickstoffwerte[10, 11] ergibt. Das Zersetzungsgefäß war ein Kugelrohr, dessen Ansatzröhren in einem Winkel von 30° nach oben abgebogen waren; die dem Azotometer zugewandte Seite nimmt in einem noch waagrechten Ansatz den Katalysator (Naturkupfer C) auf (siehe die Abb.), der nach Stickstofffreiheit der Apparatur durch leichtes Klopfen zur Einwaage in die Kugel gebracht wird. Vorsichtiges Erwärmen wird solange fortgesetzt, als sich noch Stickstoff entwickelt. Das nachfolgende Ausspülen der Apparatur mit $CO_2$ erfolgt in der gewohnten Weise.

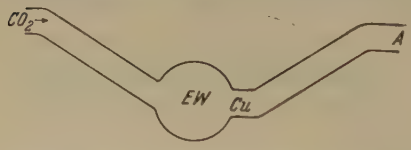


Abb. 1. A = Azotometer, Ew = Einwaage.

Weiters verwendeten wir diese Methode der auswählenden Stickstoffbestimmung (es wird nur der Diazostickstoffwert erhalten) zur Analyse des nicht umgesetzten Diazoketons nach der Reduktion in einer Reihe von Versuchen.

[8] *R. E. Lutz* u. a., J. Amer. chem. Soc. **68**, 1813 (1946).
[9] *M. L. Wolfrom* und *R. L. Brown*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1516 (1943).
[10] *Ch. Grundmann*, Liebigs Ann. Chem. **536**, 29 (1938).
[11] *H. Roth*, Mikrochem., *Molisch*-Festschrift 375 (1936).

Tabelle 1. Hydrierungen.

| Diazoketon | Reduktionsmethode | Keton (%) | Amino-alkohol (%) | Andere Reaktionsprodukte |
|---|---|---|---|---|
| Diazoacetophenon | 40 Min. $H_2$ durchgeschickt (Pd-Kat.) | 21 | — | — |
| Diazoacetophenon | 40 Min. $H_2$ durchgeschickt (ohne Kat.) | 5 | — | — |
| Diazoacetophenon | 20 Min. in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt (Pd-Tierkohle), $H_2$-Verbrauch 1 Mol | 50 | — | — |
| Diazoacetophenon | katalytisch ($PtO_2$) $H_2$-Verbr. 2,5 Mol | 15 | 3 | 2,5-Diphenylpyrazin 47% |
| p-Methoxydiazoacetophenon | katalytisch ($PtO_2$) | 21 | 1—2 | — |
| $\omega$-Diazo-3,4-dimethoxyacetophenon | katalytisch ($PtO_2$) | 21 | 31 | — |
| 1,12-Bis-diazododekadion-2,11 | katalytisch ($PtO_2$) | 66 | — | — |
| 1-Diazotridekanon-(2) | katalytisch ($PtO_2$) | 91 | — | — |

Tabelle 2. Hydrierung unter Zusatz eines Aldehyds.

| Diazoketone | Reduktionsmethode | Keton (%) | Aushydrierte Schiffsche Base (%) |
|---|---|---|---|
| Diazoacetophenon | katalytisch ($PtO_2$), Benzaldehyd, $H_2$-Verbrauch 4 Mole | 4 | 28 |
| Diazoacetophenon | katalytisch ($PtO_2$), Acetaldehyd, $H_2$-Verbrauch 5 Mole | 27 | 72 |
| Diazoacetophenon | katalytisch ($PtO_2$), Propionaldehyd, $H_2$-Verbrauch 5 Mole | 20 | 35 |
| p-Methoxydiazoacetophenon | katalytisch ($PtO_2$), Benzaldehyd | 25 | 53 |
| $\omega$-Diazophenäthylmethylketon | katalytisch ($PtO_2$), Benzaldehyd | 76 | 20 |
| 1-Diazotridekanon-(2) | katalytisch ($PtO_2$), Benzaldehyd | 71 | Spuren |

Tabelle 3. Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid.

| Diazoketon | Reduktionsmethode | Keton (%) | Amino-alkohol (%) |
|---|---|---|---|
| Diazoacetophenon | $LiAlH_4$ | 3 | 93 |
| 3,4-Dimethoxy-ω-diazoaceto-phenon | $LiAlH_4$ | — | — |
| 1,12-Bisdiazododekadion-(2,11) | $LiAlH_4$ im Extraktor | 24 | — |
| 1-Diazo-nondekanon-(18) | $LiAlH_4$ | — | 99 |

## Experimenteller Teil.

*A. Chemische Reduktionen.*

1. Mit Aluminiumamalgam. 1,00 g ω-Diazoacetophenon wurde in 50 ccm Äther gelöst und unter mechanischem Rühren portionenweise 0,56 g Al-Amalgam und 10%ige HCl zugesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die salzsaure Lösung vom Quecksilber abgetrennt und ausgeäthert. Aus einem Teil des Abdampfrückstandes haben wir unter 12 Torr die Fraktion 1 bei 85 bis 95° Luftbadtemp. und oberhalb 95° die Fraktion 2 gewonnen; aus 1 wurde das gebildete ω-Chlorketon nach Überführung mit Ammoniak in das entsprechende Pyrazin abgetrennt, das in Äther unlöslich ist. Der Rest war Acetophenon in einer Ausbeute von 21%; p-Nitrophenylhydrazon aus 60%iger Essigsäure, Schmp. 185 bis 187° (Alkohol). Mischprobe. Ein zweiter Neutralteil diente zur Prüfung auf nicht umgesetztes Ausgangsmaterial: Negativ.

Aus der salzsauren Schicht war außer Spuren ω-Chlorketon keine weitere Verbindung zu isolieren.

2. Mit Zinkstaub und Salzsäure erhielten wir aus der alkohol. Lösung des Diazoacetophenons nach entsprechender Aufarbeitung wieder Acetophenon in derselben Ausbeute (p-Nitrophenylhydrazon) neben viel verharztem Produkt.

3. Mit Zinkstaub und Eisessig. Wie oben behandelt, nach der Reaktion Wasser zugesetzt und mit Äther ausgeschüttelt; die Aufarbeitung der Ätherschicht ergab Acetophenon (7%), jedoch kein Ausgangsmaterial mehr. Die wäßr. Schicht wurde mit $H_2S$ von Zn befreit, zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Alkohol heiß ausgezogen und mit Tierkohle gereinigt. Nach Kühlung kristallisierte daraus 2,5-Diphenylpyrazin (VIII) vom Schmp. 195 bis 196°, das mit einem synthetischen Muster verglichen wurde; Ausbeute 6% d. Th.

$C_{16}H_{12}N_2$. Ber. C 82,75, H 5,17, N 12,19. Gef. C 82,57, H 5,17, N 12,47.

4. Mit Na-Amalgam und Essigsäure erhielten wir nur 5% Acetophenon neben verharzten Massen.

5. Das Diazoketon aus Hydrozimtsäure haben wir nach 2. behandelt, den Alkohol im Vak. vertrieben, in Äther aufgenommen und mit verd. HCl geschüttelt. Aus der Ätherschicht ließ sich ein Öl gewinnen, das wir über sein Oxim (Schmp. 85 bis 87°) und p-Nitrophenylhydrazon (Schmp. 109 bis 110°) als Phenyläthylmethylketon erkannten (Mischprobe). Synthese der Vergleichssubstanz nach *O. R. Jackson*[12].

[12] Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 890 (1881).

*B. Katalytische Hydrierungen.*

1. Mit Pd-Mohr. 0,12 g ω-Diazoacetophenon wurden in 50 ccm Alkohol aufgenommen und bei Anwesenheit von 0,01 g Pd-Mohr durch die Lösung 40 Min. Wasserstoff geleitet; nach Filtration vom Katalysator und Ansäuern mit verd. HCl haben wir den Alkohol vertrieben und mit Äther ausgeschüttelt. Ausbeute an Acetophenon 21%. In Kontrollversuchen unter denselben Bedingungen ohne Katalysator gewannen wir durchschnittlich 5% Acetophenon.

2. Mit Pd-Tierkohle erhielten wir aus 0,70 g Diazoacetophenon in 50 ccm Alkohol durch Schütteln mit Wasserstoff nach gewohnter Aufarbeitung 0,28 g Acetophenon (Ausbeute 50%). Der Unterschied zwischen berechneter Wasserstoffmenge (460 ccm bei 0° und 760 Torr) und tatsächlich abgelesener Menge (286 ccm red. = 2,5 Mol), berechnet auf $NH_3$ und Acetophenon, erklärt sich aus der Bildung von Ammoniak, mit dem das Lösungsmittel und die darüberstehende Gasatmosphäre gesättigt war.

3. Mit Pt nach *Adams* blieb die Wasserstoffaufnahme wieder bei 2,5 Mol stehen; nach Filtration vom Katalysator wurde die Lösung geteilt und verschieden aufgearbeitet:

Teil a: Lösungsmittel im Vak. vertrieben, in Äther aufgenommen, mit 2% HCl geschüttelt und in die Ätherschicht Luft eingeblasen. Der dadurch gebildete Niederschlag erwies sich als 2,5-Diphenylpyrazin (entstanden aus seinem Dihydroderivat mit Luftsauerstoff). Schmp. 196 bis 197° (aus Alkohol), Mischprobe, Ausbeute 45% d. Th. Im Filtrat fanden wir noch 2% nicht umgesetztes Diazoketon.

Teil b ergab nach Vakuumdestillation des Abdampfrückstandes 15% Acetophenon.

Aus den vereinigten salzsauren Auszügen gewannen wir durch alkalisches Ausäthern geringe Mengen von 1-Amino-2-oxy-2-phenyläthan, das wir als Pikrat charakterisierten. Schmp. (Pikrat) 150 bis 152° (aus Alkohol), Mischprobe. — Als Kontrolle haben wir denselben Versuch ohne Wasserstoff durchgeführt, wobei wir 85% unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhielten; der Rest fiel der Zersetzung zu harzartigen Massen anheim.

4. Das p-Methoxy-diazoacetophenon (aus Anissäure) ergab unter denselben Bedingungen wie oben p-Methoxyacetophenon (21% d. Th.); Schmp. des p-Nitrophenylhydrazons nach Umlösen aus Alkohol 197 bis 198°.

$C_{15}H_{15}O_3N_3$. Ber. $OCH_3$ 10,87. Gef. $OCH_3$ 10,59.

Aus den salzsauren Unterschichten ließ sich das Pikrat des erwarteten p-Methoxyphenylaminoäthanols isolieren. Schmp. 208 bis 209° (aus Alkohol), Mischprobe.

$C_9H_{13}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. $OCH_3$ 7,83. Gef. $OCH_3$ 7,96.

5. ω-Diazo-3,4-dimethoxyacetophenon (aus Veratrumsäure) ergab bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 2,5 Mol $H_2$ 21% an 3,4-Dimethoxyacetophenon vom Schmp. 228 bis 230° (aus Alkohol).

$C_{16}H_{17}O_4N_3$. Ber. $OCH_3$ 20,20. Gef. $OCH_3$ 20,00.

Der dabei entstandene Aminoalkohol ließ sich als Pikrat abscheiden, Schmp. 216 bis 218° (Alkohol), Ausbeute 31% d. Th.

$C_{10}H_{15}O_3N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. $OCH_3$ 14,56. Gef. $OCH_3$ 14,37.

6. 1,12-Bisdiazododekadion-(2,11) (aus Sebacinsäure). Die Hydrierung von 2,50 g Diazoketon in alkohol. Lösung zeigte nach 24 Stdn. eine Wasserstoffaufnahme von 860 ccm (red.), das sind 3,9 Mol. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein braunes Öl, aus dem wir nach Destillation unter 0,005 Torr bei 80 bis 95° Luftbadtemperatur 1,30 g Kristalle gewannen, die durch chromatographische Adsorption an $Al_2O_3$ (nach *Brockmann*) aus Petroläther zu reinigen waren: Schmp. 67 bis 68°.

$C_{12}H_{22}O_2$. Ber. C 72,73, H 11,11. Gef. C 72,83, H 11,20.

Die Substanz erwies sich als 2,11-Dodekadion; p-Nitrophenylhydrazon Schmp. 104 bis 106°; Ausbeute 66% d. Th.

7. Aus dem Diazoketon der Laurinsäure (1-Diazotridekanon-(2)) erhielten wir nach Aufnahme von nur 0,35 Mol $H_2$-Dodekanon-(2), zu dessen Charakterisierung wir das Semicarbazon vom Schmp. 125 bis 126° darstellten. Ausbeute 91% d. Th.; aus den salzsauren Unterschichten konnten nur mehr harzige Produkte abgetrennt werden.

*C. Hydrierungen unter Aldehydzusatz.*

1. Benzaldehyd. 0,49 g Diazoacetophenon wurden in 30 ccm Alkohol gelöst, mit 0,05 g $PtO_2$ hydriert und während der Hydrierung in kleinen Portionen eine alkohol. Lösung von 0,83 g Benzaldehyd (2,2 Mol) zugesetzt. Wasserstoffverbrauch 282 ccm = 3,75 Mol (red.). Bei der üblichen Aufarbeitung erhielten wir nach Zusatz von 2%iger HCl einen weißen, kristallinen Niederschlag, der nach Absaugen bei 0,005 Torr und 150° unzersetzt sublimierte. Schmp. 223 bis 225°, Ausbeute 0,21 g, das sind 28% d. Th. Als Vergleichssubstanz stellten wir Benzylaminomethylphenylcarbinol-chlorhydrat nach *E. Fischer*[13] dar; Mischprobe.

2. Acetaldehyd. Wasserstoffaufnahme: 5 Mol. Ausbeute an Keton: 27%, Ausbeute an 1-Phenyl-N-äthylaminoäthanol: 72%. Abtrennung als Pikrat, Umkristallisieren aus Benzol, Schmp. 145 bis 147° (Zers.).

$C_{10}H_{15}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 48,73, H 4,57. Gef. C 48,31, H 4,69.

3. Propionaldehyd. Wasserstoffaufnahme: 5 Mol, 20% Acetophenon, 35% 1-Phenyl-N-propylaminoäthanol, als Chloroplatinat Schmp. 169 bis 171° (aus Alkohol).

$C_{11}H_{17}ON \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25,41. Gef. Pt 25,42.

4. p-Methoxydiazoacetophenon mit Benzaldehyd. Wasserstoffaufnahme: 2,7 Mol, 25% p-Methoxyacetophenon, 53% 1-(p-Methoxyphenyl)-N-benzylaminoäthanol, Abtrennung als Chlorhydrat vom Schmp. 150 bis 151° (aus Alkohol).

$C_{16}H_{19}O_2N \cdot HCl$. Ber. $OCH_3$ 10,61. Gef. $OCH_3$ 10,59.

5. Das Diazoketon aus Hydrozimtsäure, mit Benzaldehyd hydriert, zeigte eine Wasserstoffaufnahme von 4,5 Mol; Ausbeute an Methylketon 76%, Mischprobe des p-Nitrophenylhydrazons ergab Identität; weiters konnten noch 20% Aminoalkohol gewonnen werden.

6. 1-Diazotridekanon-(2) unter Zusatz von Benzaldehyd. $H_2$-Verbrauch: 0,4 Mol, Ausbeute an Methylketon 71% neben Spuren Aminoalkohol und größeren Mengen an Harzen.

[13] Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 205 (1896).

*D. Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid.*

1. Zu einer Lösung von 0,76 g $LiAlH_4$ in 24 ccm abs. Äther wurden 1,15 g Diazoacetophenon in 20 ccm abs. Äther unter mechanischem Rühren zugetropft, nach beendeter Reaktion kurz stehen gelassen und dann mit Eiswasser zersetzt; nach dem Alkalisieren haben wir mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt und dem Äther mit 2%iger HCl die Basen entzogen. Die vereinigten Säureauszüge wurden im Vak. eingeengt und kristallisieren gelassen: 1,27 g Chlorhydrat des 1-Phenyläthanolamins, das sind 93% Base. Schmp. 176 bis 177° (Chlorhydrat), Mischprobe.

2. Diazoketon aus Sebacinsäure. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Äther verwendeten wir die extrahierende Reduktion, die uns nach Aufarbeitung Dodekadion-(2,11) vom Schmp. 67 bis 68° in einer Ausbeute von 21% ergab; Mischprobe.

3. Das Diazoketon aus Stearinsäure ergab in quantit. Ausbeute (99%) 1-Aminododekanol-(2), das wir als Pikrat charakterisierten. Schmp. 109 bis 111°.

$C_{19}H_{41}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 56,82, H 8,33, N 10,60.
Gef. C 56,80, H 8,39, N 10,56.

Die Mikroanalysen hat Herr Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

# Reaktionen mit aktiviertem Aluminium.

Von

**V. Prey, B. Metzner und H. Berbalk.**

Aus dem Institut für organische Chemie und dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

*(Eingelangt am 3. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)*

Die Entdeckung *Friedel*s und *Crafts*[1], in aromatische KW Alkyl- oder Acylreste mit Hilfe von $AlCl_3$ einzuführen, hat eine große Anzahl von Untersuchungen nach sich gezogen, die sich damit beschäftigten, die Reaktion auf eine breitere Anwendungsbasis zu stellen, sowohl was die Auswahl der Reaktionspartner als auch der Kondensationsmittel betrifft.

Die alkylierten aromatischen KW und ihre Derivate haben in der neueren Zeit große technische und wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Es sei hier auf die Anwendung von alkylierten Benzolen als hochklopffeste Flugkraftstoffe verwiesen, oder auf die Verwendung alkylierter Benzole, Naphthaline oder Homologe als Ausgangsmaterial für hochaktive Waschmittel; auch als Paraflows zur Verbesserung der Stockpunkte von Schmierölen haben die erwähnten Verbindungen größte Bedeutung.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß von Seiten der großen Chemiekonzerne alle Anstrengungen gemacht wurden, die *Friedel* und *Crafts*sche Methode so auszubauen, daß bei einem Maximum der Ausbeute an den erwünschten KW mit möglichst leicht zugänglichen und wohlfeilen Rohstoffen gearbeitet werden kann. Dies hat dazu geführt, daß außer den Halogeniden der aliphatischen, araliphatischen und alicyclischen KW auch Olefine, Alkohole, Äther, Ester und in neuester Zeit Merkaptane zur Einführung von KW-Resten in den aromatischen Kern verwendet werden.

---

[1] C. R. Acad. Sci. Paris **84**, 1392, 1450 (1877).

Auch die Auswahl an Kondensationsmitteln ist heute eine recht große. Außer $AlCl_3$ werden noch die Halogenide anderer Metalle, anorganische Säuren, aromatische Sulfosäuren, Metalloxyde und Salze, Mischkatalysatoren und schließlich auch Aluminium verwendet[2]. Schon *C. Radziewanowsky*[3] verwendete Al zur Alkylierung und Benzylierung von Benzol und ging dabei nach zwei verschiedenen Verfahren vor. Er verwendete einerseits Al, ein Alkyl- oder Aralkylhalogenid und Benzol, welches mit HCl-Gas gesättigt war, anderseits Al und einen großen Überschuß an Sublimat (auf 2 g Al 90 g Sublimat). Die Ausbeuten von 50 bis 75% an Kondensat sind als gut zu bezeichnen, die Reaktionszeiten von 24 Stdn. bis 1 bis 2 Tage sind recht lange. Nach *L. Diuguid*[4] kann amalgamiertes Aluminium zur Alkylierung von Benzol verwendet werden. Er stellte z. B. aus Äthylchlorid und Benzol Äthylbenzol (Ausbeute 76%), aus n-Propylchlorid und Benzol n-Propylbenzol (Ausbeute 15,0%) und i-Propylbenzol (Ausbeute 52,0%), aus i-Propylchlorid und Benzol i-Propylbenzol (Ausbeute 83,3%), aus n-Butylchlorid und Benzol sec. Butylbenzol (Ausbeute 36%) neben etwas n-Butylbenzol her. Die Herstellung des amalgam. Aluminiums ist ziemlich umständlich, die Reaktionszeiten sind ebenfalls lang.

Auch *A. Ray* und *S. Dutt*[5] arbeiten mit Aluminium und aktivieren dieses durch Glühen im Wasserstoffstrom bei 500° C. Die von ihnen angegebenen Ausbeuten, z. B. 38% Diphenylmethan aus Benzylchlorid und Benzol sind als schlecht zu bezeichnen.

*W. D. Asatjan*[6] verwendet ebenfalls metall. Aluminium für die *Friedel*- und *Crafts*schen Kondensationen und beschreibt, daß es wesentlich ist, frisch geschnittene Aluminiumspäne zu verwenden, da sonst keine Reaktion eintritt. Es muß ziemlich lange erwärmt werden, bis die Reaktion in Gang kommt.

Die Problemstellung für unsere eigenen Versuche war, die Aktivierung des Aluminiums in einfacher Weise durchzuführen, die Reaktionszeit abzukürzen und die Reaktionsprodukte so rasch als möglich aus dem Reaktionsraum zu entfernen, um Nebenreaktionen möglichst auszuschalten.

Es wurde gefunden[7], daß Aluminium am besten mit Halogen, vorzugsweise mit Brom oder Jod aktiviert werden kann ähnlich dem Mg bei *Grignard*-Reaktionen.

---

[2] *G. Kränzlein*, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. — *R. Adams*, Organic Reactions, Bd. III.

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1137, 1139 (1895).

[4] J. Amer. chem. Soc. **63**, 3527 (1941).

[5] J. Indian chem. Soc. **5**, 103 (1928).

[6] Chem. Zbl. **1948 II**, 1057.

[7] *V. Prey* und *B. Metzner*, Öst. Patentanmeldung v. 14. 1. 1946, 5 A. 116-46/4.

Der Einfluß der Reaktionstemperatur (Tabelle 1), der Katalysatormenge (Tabelle 2) und der Verdünnung des Reaktionsgemisches durch Anwendung eines Überschusses an aromatischen Kohlenwasserstoffen (Tabelle 3) wurde studiert.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, daß eine Reaktionstemperatur zwischen 40 bis 80° keinen wesentlichen Einfluß auf die Bildung von hochsiedenden Nebenprodukten ausübt. Die Katalysatormenge beeinflußt den Verlauf der Reaktion nur dahingehend, daß bei zu geringer Katalysatormenge die Reaktionszeit sehr lange ist.

Zunehmende Verdünnung bewirkt eine starke Verminderung der hochsiedenden Anteile (Di- und Polysubstitutionsprodukte). Die Ausbeute an Monoalkylbenzol erreicht bei einem Komponentenverhältnis 10 Aromaten : 1 Alkylchlorid ein Maximum und fällt dann wieder ab.

Als günstigste Versuchsbedingungen wurden eine Reaktionstemperatur von zirka 70° C und ein Molverhältnis der Komponenten Benzol : Alkylchlorid 5 bis 10 : 1 ermittelt.

Als Ausführungsbeispiel sei folgendes angeführt: In einem 500-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer werden 5 g Al-Späne mit einigen Kubikzentimetern eines Gemisches aus $^1/_2$ Mol n-Butylchlorid und $2^1/_2$ Mole Benzol gerade bedeckt und 2 bis 3 Tropfen Brom zugegeben. Es wird etwas erwärmt, bis die ersten Gasbläschen sichtbar werden und dann das restliche Gemisch so zugetropft, daß die Reaktion im flotten Tempo verläuft; die Temperatur stellt sich dabei auf 60 bis 70° C ein. Nach Beendigung der Reaktion, das ist nach etwa 2 Stdn., wird das Reaktionsgemisch in üblicher Weise aufgearbeitet, die Al-Späne können weiter verwendet werden, wobei neuerdings aktiviert werden muß.

Die Untersuchung des auf diese Weise erhaltenen Gemisches der isomeren Butylbenzole ergab (Tabelle 4) das Vorhandensein von nur 11,5% zweier ziemlich weitgeschnittener Fraktionen, in denen n-Butylbenzol vorhanden war.

Der größte Teil des Reaktionsgemisches konnte, als Fraktion zwischen 170 und 173° C siedend, einwandfrei als sec. Butylbenzol identifiziert werden.

Isobutyl- und Tertiärbutylbenzol konnten nicht nachgewiesen werden, wenn auch ihr Vorhandensein in der Fraktion (168 bis 170° C Siedegrenzen) möglich wäre.

Es tritt also auch bei Verwendung von aktiviertem Al weitgehende Isomerisierung ein; siehe auch *L. Duiguid*[4]. Im Rückstand konnte nach entsprechender Oxydation der Seitenketten ein Gemisch der drei isomeren Phthalsäuren nachgewiesen werden, wobei die Hauptmenge iso-Phthalsäure (m) sein dürfte, was mit anderen Angaben im Einklang steht[8].

Es wurden in weiterer Folge auch Äthylchlorid, n-Propylchlorid, Isoamylchlorid, n-Octylchlorid, n-Dodecylchlorid, Cyclohexylchlorid und

[8] *C. K. Ingold, A. Lapworth, E. Rothstein* und *D. Ward*, J. chem. Soc. London **1931**, 1959. — *M. L. Bird* und *C. K. Ingold*, J. chem. Soc. London **1938**, 918. — *A. V. Grosse* und *N. S. Ipatieff*, J. org. Chemistry **2**, 447 (1937).

Benzylchlorid mit Benzol kondensiert (Tabelle 5). Auch Naphthalin konnte in guter Ausbeute benzyliert werden, wobei indifferente Lösungsmittel verwendet wurden.

Um die Reaktionsprodukte so rasch als möglich aus dem Reaktionsraum zu entfernen und dadurch eventuell Nebenreaktionen, z. B. Isomerisierung, Di- und Polysubstitution, Verharzungen usw., zu verhindern, wurde die Methode auch zur kontinuierlichen Durchführung von Kondensationsreaktionen ausgestaltet.

Dabei wird das Gemisch der Reaktionskomponenten unter den oben ermittelten günstigsten Bedingungen kontinuierlich über aktiviertes Aluminium laufen gelassen und sofort nachher in kaltem Wasser aufgefangen.

Im Laboratorium hat sich z. B. ein 100-ccm-*Erlenmeyer*-Kölbchen laut Skizze mit zwei angesetzten Hälsen für Tropftrichter und Thermometer sowie mit einem Ablaufrohr gut bewährt.

In dieser verhältnismäßig kleinen und sehr einfachen Apparatur kann stündlich $^1/_2$ Mol Alkylbenzol hergestellt werden.

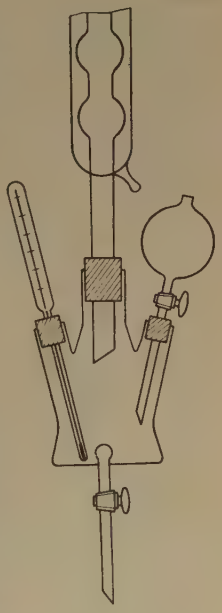


Abb. 1.

Der Vorgang ist ähnlich wie bei dem diskontinuierlichen Verfahren. Man beschickt das Kölbchen mit zirka 3 bis 5 g Aluminium, bedeckt bei geschlossenem Ablaufrohr mit einigen Kubikzentimetern des Gemisches der Reaktionskomponenten, gibt zirka 3 Tropfen Brom zu und erwärmt kurz mit einem kleinen Flämmchen oder bestrahlt mit einer Ultrarotlampe, bis die ersten Gasbläschen den Beginn der Reaktion anzeigen. Jetzt öffnet man das Abflußrohr und tropft das Reaktionsgemisch so zu, daß die Reaktion in flottem Tempo verläuft. Die Temperatur stellt sich nach dem Tempo der Reaktion zwischen 50 bis 70° C ein. Unter 45° C verläuft die Reaktion nur mehr schleppend und der Umsatz ist ein sehr geringer. Es ist zu bedenken, daß bei zu raschem Durchfluß viel Wärme abgeführt wird. Man muß daher in solchen Fällen Wärme zuführen, entweder mit einer kleinen Flamme, einem kleinen Elektroheizkörper oder mit einer Ultrarotlampe.

Aus den durchgeführten Versuchen geht hervor (Tabelle 6), daß auch beim kontinuierlichen Verfahren eine Isomerisierung nicht vermieden werden kann. Die einzelnen Fraktionen unterscheiden sich weder qualitativ noch quantitativ wesentlich von denen des diskontinuierlichen Verfahrens (Tabelle 4). Auch bei der Kondensation von Isoamyl-, Octyl- und Dodecylbenzol wurden ähnliche Ergebnisse erhalten wie bei den diskontinuierlich durchgeführten Versuchen (Tabellen 5 und 7).

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Methode einige Vorteile bietet, so die einfache Aktivierung des Aluminiums, die kurze Reaktions-

zeit und beim kontinuierlichen Verfahren die Möglichkeit, mit einer kleinen Apparatur größere Mengen Alkylbenzol in bequemer Weise darzustellen.

Die neben der Kondensation auftretende Isomerisierung setzt den Wert der Methode für das Laboratorium stark herab, wenn auch die Ausbeute an einheitlichen isomeren Alkylbenzolen z. B. im Falle des Butylbenzols das sec. Butylbenzol (zirka 60% Ausbeute) weitaus größer sind wie bei anderen *Friedel-Crafts*-Reaktionen. Auch der Anfall an Polykondensaten und Verharzungen ist klein, besonders wenn man die verhältnismäßig hohe Reaktionstemperatur von 50 bis 75° C und damit die kurze Reaktionsdauer in Betracht zieht.

Man kann ohne weiteres annehmen, daß bei einer Verbesserung der Apparatur und Arbeitsweise (Einbau einer Kühl- und Heizvorrichtung), wodurch eine völlige Steuerbarkeit der Reaktion (Temperatur und Durchsatzgeschwindigkeit) ermöglicht wird, mit noch wesentlich günstigeren Ergebnissen wie die schon angeführten gerechnet werden kann.

## Experimenteller Teil.

### Einfluß der Temperatur auf Ausbeute und Nebenprodukte.

In einem 500-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer (bis an den Boden des Kolbens reichend) wurden 1 g Aluminiumspäne mit einigen Kubikzentimetern des Reaktionsgemisches ($2^1/_2$ Mole = = 195 g Benzol und $^1/_2$ Mol = 46 g n-Butylchlorid) gerade bedeckt, 2 bis 3 Tropfen Brom zugefügt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt, bis die Reaktion unter Entwicklung von HCl einsetzte. Die Temp. wurde während des weiteren Versuches auf 40 bis 45° gehalten und das Reaktionsgemisch innerhalb $2^1/_4$ Stdn. zutropfen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen und nachher die abgetrennten KW nacheinander mit HCl, Wasser, Sodalösung und wieder Wasser säurefrei gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert.

Nach einer Rektifikation wurden die zwischen 168 und 184° siedenden Anteile als Summe der isomeren Butylbenzole, die Anteile über 184° als Summe der Di- und Polysubstitutionsprodukte und Verharzungen bei der Auswertung der Versuche berücksichtigt.

In ähnlicher Weise wurden auch Versuche bei 72 und 85° durchgeführt.

Tabelle 1.

| Temp. in ° C | Isom. Butylbenzol in % | Polykondensate in % |
|---|---|---|
| 40—45 | 54,9 | 20,1 |
| 72 | 65,4 | 13,7 |
| 85 | 61,0 | 17,0 |

Zur Ermittlung des Einflusses der Katalysatormenge wurden Versuche bei zirka 70 bis 75° und einem Komponentenverhältnis Benzol zu Butyl-

chlorid wie $1^1/_2$ : 1 Mole und wechselnden Mengen an aktiviertem Aluminium durchgeführt. Alle anderen Anordnungen waren wie oben.

Tabelle 2.

| Al-Menge in % | Isom. Butylbenzol in % | Polykondensate in % |
|---|---|---|
| 15,0 | 36,1 | 35,5 |
| 6,5 | 34,0 | 35,3 |
| 4,3 | 31,2 | 35,5 |
| 2,18 | 39,2 | 35,5 |
| 1,0 | 28,4 | 30,0 |
| 0,2 | 28,8 | 39,0 |

In der schon beschriebenen Apparatur wurde bei 70 bis 75° mit einer Menge von 2,2% Al gearbeitet und das Molverhältnis der Komponenten variiert.

Tabelle 3. Einfluß des Molverhältnisses aromat. KW zu Alkylchlorid.

| Molverhältnis $C_6H_6$ : n-$C_4H_9Cl$ | Isom. Butylbenzol in % | Polykondensate in % |
|---|---|---|
| 1 : 1 | 28,3 | 40,7 |
| 1,5 : 1 | 39,3 | 35,5 |
| 3 : 1 | 61,6 | 17,0 |
| 5 : 1 | 65,2 | 13,7 |
| 10 : 1 | 77,6 | 13,9 |
| 20 : 1 | 74,2 | 14,2 |

Versuch zur Indentifizierung des Reaktionsgemisches.

$^1/_2$ Mol (46 g) n-Butylchlorid und $2^1/_2$ Mole (195 g) Benzol wurden, wie vorstehend beschrieben, bei 70 bis 75° in Gegenwart von 5 g aktivierten Al-Spänen kondensiert.

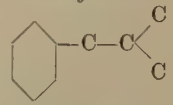
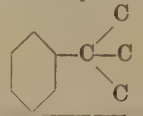
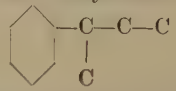
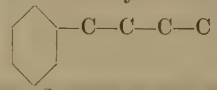
Vom entstandenen Reaktionsgemisch wurde nach Waschen und Trocknen mit einer *Raschig*-Kolonne das unverbrauchte Benzol und Butylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde über eine Feinfraktionierkolonne mit totalem Rücklauf, Rücklaufverhältnis 1 : 20, destilliert. (Tabelle 4.)

Die Fraktion 3 konnte über das Acetaminoderivat als sec. Butylbenzol identifiziert werden[9]. Es wurden zirka 1 ccm der Fraktion 3 mit 5 ccm Nitriersäure nitriert, das Nitroprodukt isoliert, mit Sn und HCl in alkohol. Lösung reduziert, über das ätherlösliche Zinndoppelsalz isoliert, das freigemachte Amin mit Essigsäureanhydrid acetyliert, und das erhaltene Acetaminoderivat aus verd. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 125,5° (Lit. 126,0°).

Von der Fraktion 4 + 5 wurde ein Diacetaminobutylbenzol[9] hergestellt, Schmp. 215° (Lit. 214°). In den beiden Fraktionen ist daher n-Butylbenzol enthalten.

1,7 g des Rückstandes (6) wurden mit 7 ccm Salpetersäure (D = 1,35) und 3 ccm $H_2O$ im Bombenrohr 2 Stdn. auf 200 bis 220° erhitzt. Die braune Reaktionsmasse wurde in Sodalösung gelöst, mit HCl gefällt, der Niederschlag abfiltriert und diese Operation wiederholt. Die so erhaltene Substanz war gelb und enthielt kein Halogen.

Tabelle 4.

| Fraktion Nr. | Siedegrenzen °C | Ausbeute in g (%) | $d_4^{20}$, $n_D^{20}$ | Vermutete Verbindung | Literaturangaben: Siedegrenzen | $d_4^t$ | $n_D^t$ | Derivate |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 81—168 | 1,74 (2,6) | 0,8690 1,49178 | — | — | — | — | — |
| 2 | 168—170 | 3,88 (5,8) | 0,8627 1,48987 | Isobutylbenzol  | 169—169,5 | $d_4^{20} = 0{,}8672$ | $n_D^{14,5} = 1{,}4957$ | — |
| | | | | tert. Butylbenzol  | 169,3 | $d_4^{20} = 0{,}8671$ | $n_D^{18} = 1{,}4972$ | — |
| 3 | 170—173 | 33,5 (50,0) | 0,8620 1,48996 | sec. Butylbenzol  | 172—172,5 | $d_4^{18} = 0{,}8612$ | $n_D^{16} = 1{,}4914$ | Monoacetaminobutylbenzol[9] |
| 4 | 173—186 | 3,44 (5,1) | 0,8591 1,48987 | norm. Butylbenzol  | 183,1 | $d_4^{20} = 0{,}8612$ | $n_D^{20} = 1{,}4936$ | Diacetaminobutylbenzol[9] |
| 5 | 186—195 | 4,3 (6,4) | 0,8604 1,49006 | — | — | $d_4^{20} = 0{,}8613$ | $n_D^{20} = 1{,}4899$ | [10] |
| 6 | Rückstand | 10,0 (14,6) | 0,8688 1,49247 | Di- und Poly-Alkylbenzol | — | — | — | Bestimmung als Phthalsäuren[11] |

[9] *V. N. Ipatieff* und *L. Schmerling*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1056 (1937); **60**, 1476 (1938).

Bei der Titration mit n/10 NaOH verbrauchen 0,0513 g Sbst. 6,14 ccm n/10 NaOH (0,0513 g Phthalsäure verbrauchen 6,18 ccm n/10 NaOH).

Mit Resorcin-Schwefelsäure schwache Fluoreszenz, daher wenig o-Phthalsäure. Mit einer Lösung von Thallonitrat gibt das Na-Salz der Säuren keine Kristallfällung[11]. Die Hauptmenge dürfte daher m-Phthalsäure sein.

An monoalkylierten Produkten wurden 67,3%, an Di- und Polykondensaten 14,6%, das sind insgesamt 81,9%, erhalten, was mit dem in Tabelle 3 angeführten Versuch (4) gut übereinstimmt.

Ein unter denselben Bedingungen durchgeführter Versuch mit $^1/_2$ Mol (53 g) Isoamylchlorid zeigte nach Aufarbeitung und Fraktionierung folgendes Ergebnis:

| Fraktion Nr. | Siedegrenzen in °C | $d_4^{20}$, $n_D^{20}$ | ε der isomeren Amylbenzole in g (%) | Polykondensate höhersied. Anteile |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 183—188 | 0,8630 | 30,4 (40,5) | — |
| | | 1,49025 | | — |
| 2 | 188—192 | 0,8667 | | — |
| | | 1,49169 | | — |
| 3 | 192—210 | 0,8684 | | — |
| | | 1,49397 | | — |
| 4 | 210—230 | 0,8813 | — | 10,0 (14,0) |
| | | 1,50013 | — | |
| 5 | Rückstand | — | — | |

Eine nähere Identifizierung wurde nicht versucht, sondern die Fraktionen, die durch die ermittelten Siedegrenzen, Dichte und Brechungsexponenten als Amylbenzole laut Literaturangaben[9] gelten können, als Summe der isomeren Amylbenzole für die Ausbeuteberechnung verwendet.

Tabelle 5. Zusammenstellung der Ausbeuten von nach dem diskontinuierlichen Verfahren gewonnenen substituierten Benzole.

| Bezeichnung | Durchsatz in g Molen | Reaktionsdauer in Stunden (Reaktionstemp. in °C) | Molverhältnis $C_6H_6$: RCl | Isomer. subst. Benzol in % |
|---|---|---|---|---|
| Propylbenzol | $^1/_2$ | $1^1/_2$ (70—75) | 2 : 1 | 25,1 |
| Butylbenzol | $^1/_2$ | 2 (70—75) | 10 : 1 | 77,6 |
| Butylbenzol | $^1/_2$ | 2 (70—75) | 5 : 1 | 67,3 |
| Isoamylbenzol | $^1/_2$ | 2 (70—75) | 5 : 1 | 40,5 |
| Octylbenzol | $^1/_4$ | 2 (70—75) | 10 : 1 | 52,2 |
| Octylbenzol | 2 | 14 (25) | | |
| | | 14 (40) | | |
| | | 1 (84) | 5 : 1 | 87,0 |
| Dodecylbenzol | $^1/_4$ | 3 (70—75) | 10 : 1 | 24,0 |
| Dodecylbenzol | $^1/_3$ | 2 (75—80) | 5 : 1 | 55,6 |
| Cyclohexylbenzol | $^1/_5$ | 2 (50) | 3 : 1 | 75,5 |
| Benzylbenzol | $^1/_2$ | 2 (70—75) | 5 : 1 | 53,0 |

Auch n-Octylchlorid und n-Dodecylchlorid wurden in ähnlicher Weise mit Benzol kondensiert, aufgearbeitet und die Ausbeuten berechnet.

Zur kontinuierlichen Herstellung von Butylbenzol wurden in der schon beschriebenen Apparatur zirka 5 g Späne mit 5 ccm eines Gemisches von $2^1/_2$ Molen Benzol und $^1/_2$ Mol n-Butylchlorid bedeckt und 2 bis 3 Tropfen Brom zugegeben. Nach kurzem Erwärmen springt die Reaktion unter Entwicklung von HCl an. Man öffnet den Ablaufhahn und regelt die Zufuhr des Reaktionsgemisches so, daß die Temp., in der Reaktionsflüssigkeit gemessen, zirka 50 bis 60° beträgt. Das abfließende Reaktionsprodukt fängt man in kaltem $H_2O$ auf. Nach zirka 2 Stdn. ist die Reaktion beendet, man wäscht mit zirka 20 bis 30 ccm Benzol nach und trennt das Reaktionsprodukt vom $H_2O$. Man wäscht bis zur Entfernung der HCl, trocknet und destilliert unverbrauchtes Butylchlorid und Benzol über eine gut wirkende *Raschig*-Kolonne ab. Der Rückstand wird mit einem Rücklaufverhältnis 1 : 20 feinfraktioniert. (Tabelle 6, S. 770.)

Die Fraktion (4), Siedegrenzen 172 bis 174°, wurde über das Monoacetaminobutylbenzol, Schmp. 125,5° (Lit. 126,0°)[9], als sec. Butylbenzol identifiziert.

Von der Fraktion (6), Siedegrenzen 180 bis 195°, wurde nach *W. N. Ipatieff*[9] ein Diacetaminobutylbenzol hergestellt, das einen Schmp. von 214° zeigte (Lit. 214°), daher liegt hier ein n-Butylbenzol vor.

Aus den zwei letzten Fraktionen und dem Rückstand konnte nach Oxydation mit verd. Salpetersäure (D = 1,35) wieder ein Gemisch der isomeren Phthalsäuren erhalten werden. Titration mit n/10 NaOH.

Ausbeute an monoalkyliertem Benzol 74,3%, an Di- und Polykondensat 11,9%.

Unter denselben Bedingungen wurden $^3/_4$ Mole (90 g) Isoamylchlorid mit Benzol kondensiert. Die Aufarbeitung nach demselben Schema ergab:

| Fraktion Nr. | Siedegrenzen in °C | $d_4^{20}$, $n_D^{20}$ | g der isomeren Amylbenzole in g (%) | Polykondensate höhersied. Anteile |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 90—177 | 0,8741 | — | — |
| | | 1,46613 | — | — |
| 2 | 177—184 | 0,8687 | — | — |
| | | 1,48746 | — | — |
| 3 | 184—188 | 0,8663 | | — |
| | | 1,49103 | | — |
| 4 | 188—192 | 0,8676 | | — |
| | | 1,49236 | 36,6 (36,2) | — |
| 5 | 192—210 | 0,8741 | | — |
| | | 1,49521 | | — |
| 6 | 210—230 | 0,8832 | — | |
| | | 1,50004 | — | 11,5 (11,3) |
| 7 | Rückstand | — | — | |

Eine nähere Identifizierung wurde nicht versucht. Die den isomeren Amylbenzolen laut Literatur[9] entsprechenden Fraktionen wurden zusammengezogen und zur Ausbeuteberechnung verwendet.

$^2/_3$ Mole (120 g) n-Octylchlorid und $^{10}/_3$ Mole (260 g) Benzol wurden in kontinuierlichen Verfahren kondensiert und das Reaktionsprodukt in übliche Weise aufgearbeitet.

Die Fraktionen (5), (6) und (7) können als isomere Octylbenzole angesehen werden.

Die Fraktion (8) besteht im wesentlichen aus n-Octylbenzol.

| Fraktion Nr. | Siedegrenzen in °C | Ausbeute in g (%) | $d_4^{20}$, $n_D^{20}$ | Kennzeichnung |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 81—182 | 4,5 (3,5) | — | — |
| 2 | 182—204 | 10,7 (8,5) | — | — |
| 3 | 204—230 | 2,6 (2,0) | 1,46484 | — |
| 4 | 230—241 | 19,5 (15,4) | 0,8563<br>1,48117 | M = 182 |
| 5 | 241—243 | 14,0 (11,1) | 0,8555<br>1,48283 | M = 186 |
| 6 | 243—250 | 8,0 (6,3) | 0,8566<br>1,48457 | M = 186 |
| 7 | 250—257 | 12,3 (9,7) | 1,48476 | — |
| 8 | 257—264 | 1,8 (1,4) | 0,8595<br>1,48553 | M = 188 |
| 9 | 264—270 | 1,8 (1,4) | — | — |
| 10 | Rückstand | 12,3 (9,7) | — | — |

n-Octylbenzol $Kp_{12}$ 131—134°, $d_4^{20}$ 0,8582, $n_D^{20}$ 1,4851[10],

$Kp_{760}$ 257—265°, $d_4^{20}$ 0,8583[12].

M = 190.

$^1/_3$ Mol (66 g) n-Dodecylchlorid und $^5/_3$ Mole (130 g) Benzol wurden im kontinuierlichen Verfahren kondensiert und das Reaktionsprodukt nach Waschen und Trocknen im Vak. von 10 mm destilliert.

| Fraktion Nr. | Siedegrenzen in °C | Ausbeute in g (%) | $n_D^{20}$ | Kennzeichnung |
|---|---|---|---|---|
| 1 | bis 122 | 6,1 (7,4) | 1,43762 | — |
| 2 | 122—159 | 12,0 (14,6) | 1,47235 | — |
| 3 | 159—162 | 30,0 (36,5) | 1,48117 | $d_4^{20}$ = 0,8546, M = 246<br>C = 88,0%, H = 12,0% |
| 4 | 163—182 | 23,9 (28,0) | 1,4826 | $d_4^{20}$ = 0,8568 |

n-Dodecylbenzol $Kp_{12}$ = 183—185° C, $n_D^{20}$ = 1,4822, $d_4^{20}$ = 0,8564[10].

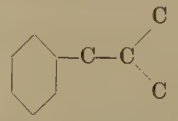
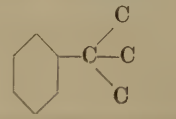
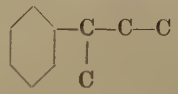
M = 246, C = 87,8%, H = 12,2%.

Die Fraktion (3) kann als ein Gemisch von isomeren Dodecylbenzolen angesprochen werden.

Die Fraktion (4) enthält wesentliche Mengen n-Dodecylbenzol.

[12] *R. G. Paquette, E. C. Lingafelter* und *H. V. Tartar*, Chem. Zbl. **1945 I**, 878.

Tabelle 6.

| Fraktion Nr. | Siedegrenzen °C | Ausbeute in g (%) | $d_4^{20}$, $n_D^{20}$ | Vermutete Verbindungen | Literaturangaben | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Siedegrenzen | $d_4^t$ | $n_D^t$ | Derivate |
| 1 | 81,8—83 | 4,4 (3,3) | 0,8745 1,49994 | — | — | — | — | — |
| 2 | 83—168 | 6,5 (4,8) | 0,8707 1,49016 | — | — | — | — | — |
| 3 | 168—170 | 10,4 (7,7) | 0,8625 1,49007 | Isobutylbenzol  | 169—169,5 | $d_4^{20} = 0{,}8672$ | $n_D^{14,5} = 1{,}4957$ | — |
| | | | | tert. Butylbenzol  | 169,3 | $d_4^{20} = 0{,}8671$ | $n_D^{18,5} = 1{,}4972$ | — |
| 4 | 172—174 | 77,5 (59,2) | 0,8610 1,49002 | sec. Butylbenzol  | 172—172,5 | $d_4^{18} = 0{,}8612$ | $n_D^{16} = 1{,}4914$ | Monoacetaminobutylbenzol[9] |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 174—180 | 7,7 (5,9) | 0,8602 1,49007 | —C—C—C—C | 183,1 | $d_4^{20} = 0{,}8612$ | $n_D^{20} = 1{,}4936$ | Diacetamino-butylbenzol[9] |
| 6 | 180—195 | 2,0 (1,5) | 0,8602 1,49012 | norm. Butylbenzol | — | $d_4^{20} = 0{,}8613$ | $n_D^{20} = 1{,}4899$ | [10] |
| 7 | 195—230 | 5,5 (4,1) | 0,8607 1,48997 | — | — | — | — | — |
| 8 | 230—235 | 6,0 (4,5) | 0,8623 1,48929 | Di- und Poly-kondensat | — | — | — | Bestimmung als Phthalsäuren[11] |
| 9 | Rückstand | 4,5 (3,3) | 0,8788 1,49711 | — | — | — | — | — |

Tabelle 7. Zusammenstellung der Ausbeuten von nach dem kontinuierlichen Verfahren gewonnenen substituierten Benzole.

| Bezeichnung | Durchsatz in g Molen | Reaktionsdauer in Stunden (Temp. in °C) | Molverhältnis $C_6H_6$: RCl | Isom. subst. Benzole in % | Polykondensat hochsied. Anteile |
|---|---|---|---|---|---|
| Butylbenzol..... | 1 | 2 (52—57) | 5 : 1 | 74,3 | 11,9 |
| Amylbenzol..... | $^3/_4$ | 2 (45—56) | 5 : 1 | 36,2 | 11,3 |
| Octylbenzol ..... | $^2/_3$ | 2 (54) | 5 : 1 | 29,9 | 9,7 |
| Dodecylbenzol..... | $^1/_3$ | 2 (50—52) | 5 : 1 | 54,5 | 6,5 |

# Über alkylierte Resorcine.

Von

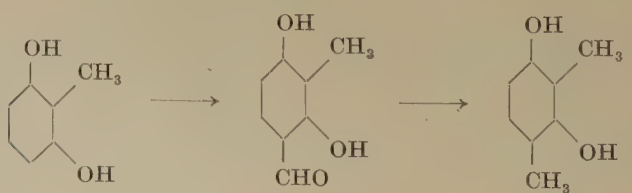
**A. Bauer-Benedikt und H. Punzengruber.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 10. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Febr. 1950.)*

Zwei kürzlich zu unserer Kenntnis gelangte Arbeiten englischer Forscher[1] sind der Anlaß, die Ergebnisse schon lang vollendeter Versuche[2] mitzuteilen, die wir in anderem Zusammenhang bringen wollten.

*Wilson Baker, H. F. Bondy, J. F. W. McOmie* und *H. R. Tunnicliff* beschreiben die Isolierung von 2-Methylresorcin und von 2,4-Dimethylresorcin aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, die bei der Tieftemperaturverkokung anfällt. Wir haben uns mit der Untersuchung der höhersiedenden Phenole beschäftigt, die aus bestimmten Fraktionen der Kohlehydrierung nach *Bergius* isoliert wurden. Aus den wasserlöslichen Anteilen wurden Brenzkatechin, 2-Methylresorcin (I), Schmp. 119 bis 120°, und aus deren Mutterlaugen ein 2wertiges Phenol vom Schmp. 108 bis 109° der Formel $C_8H_{10}O_2$ isoliert. Die Konstitution dieses Produktes haben wir auf folgendem Wege bewiesen:




I III

III erwies sich mit der Verbindung $C_8H_{10}O_2$ als identisch. Außerdem wurden von uns Homobrenzkatechin und Isohomobrenzkatechin nachgewiesen.

---

[1] J. chem. Soc. London **1949**, 2834.

[2] Arbeiten mit *A. Bauer* in den Jahren 1943 bis 1944; Dissertation *H. Punzengruber*, März 1947.

Für andere Versuche benötigten wir höher alkylierte Resorcinderivate. Die Methylresorcine haben wir durch die Anwendung der nach *Adams* und *Levine* verbesserten *Gattermann*schen Aldehydsynthese und Reduktion der Aldehyde nach *Clemmensen* dargestellt.

Wir sind von drei verschiedenen Ausgangsmaterialien ausgegangen: 1. Resorcin, 2. Methylresorcin, 3. Orcin.

Die Zwischen- und Endprodukte dieser Synthesereihen sind in den Tabellen 1 bis 3 enthalten.

Tabelle 1.

| Verbindung | Schmp. ° | Ausbeute % | Literatur |
|---|---|---|---|
| Resorcin | 110,5 | — | |
| Resorcylaldehyd | 135 | 73 | *R. Adams* und *I. Levine*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2373 (1923). |
| 4-Methylresorcin | 104 | 55 | *T. B. Johnson* und *F. W. Lane*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 348 (1921). |
| 2,4-Dioxy-5-methylbenzaldehyd | 146 | 50 | *L. Gattermann*, Liebigs Ann. Chem. **357**, 340 (1907). |
| 4,6-Dimethylresorcin | 125 | 77 | Auf anderem Wege dargestellt: *T. L. Davis* und *J. F. Walker*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 358 (1930). |
| 2,6-Dioxy-3,5-dimethylbenzaldehyd | 156,5 | 22 | *A. Robertson* und *R. Robinson*, J. chem. Soc. London **1927**, 2196. |
| 2,4,6-Trimethylresorcin | 152 | 66 | Auf anderem Wege dargestellt: *E. Knecht*, Liebigs Ann. Chem. **215**, 100 (1882). |

Tabelle 2.

| Verbindung | Schmp. ° | Ausbeute % | Literatur |
|---|---|---|---|
| 2-Methylresorcin | 119—120 | — | |
| 2,4-Dioxy-3-methylbenzaldehyd | 153 | 53 | *E. T. Jones* und *A. Robertson*, J. chem. Soc. London **1932**, 1689. Vgl. Anm. 1. |
| 2,4-Dimethylresorcin | 109 | 35 | *Y. Asahina* und *S. Nonomura*, J. pharmac. Soc. Japan **54**, 79 (1934). Vgl. Anm. 1. |
| 2,4-Dioxy-3,5-dimethylbenzaldehyd | 184—185 | 55 | Unbekannt. |
| 2,4,6-Trimethylresorcin | 153 | 90 | Siehe Tabelle 1. |

Von den in Tabelle 1 und 2 enthaltenen Verbindungen sind die meisten bekannt, aber teilweise auf anderen Wegen hergestellt worden.

Die Gewinnung eines Tetramethylresorcins war nach 1 und 2 nicht möglich, da die Einführung einer Aldehydgruppe in das 2,4,6-Trimethylresorcin, wie zu erwarten, nicht gelang.

Zum 2,4,5,6-Tetramethylresorcin gelangten wir erst, als wir vom Orcin ausgingen.

Tabelle 3.

| Verbindung | Schmp. ° | Ausbeute % | Literatur |
|---|---|---|---|
| Orcin | 108 | — | |
| Orcylaldehyd | 152 | 40 | *R. Adams* und *I. Levine*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2373 (1923). |
| 4,5-Dimethylresorcin | 136—137 | 54 | Auf anderem Wege dargestellt: *G. Koller* und *E. Kandler*, Mh. Chem. **56**, 234 (1930). |
| 2,3-Dimethyl-4,6-dioxybenzaldehyd | 196—197 | 85 | *A. Butenandt* und *F. H. Stodola*, Liebigs Ann. Chem. **539**, 40 (1939). *P. Karrer* und *E. Schick*, Helv. chim. Acta **26**, 800 (1943). |
| 4,5,6-Trimethylresorcin | 163—164 | 80 | Wie bei 2,3-Dimethyl-4,6-dioxybenzaldehyd. |
| 3,4,5-Trimethyl-2,6-dioxybenzaldehyd | 140—141 | 80 | |
| 2,4,5,6-Tetramethylresorcin | 161—162 | 66 | |

Von den in der Tabelle 3 enthaltenen Verbindungen waren, als wir unsere Versuche beendeten, der 3,4,5-Trimethyl-2,6-dioxybenzaldehyd und das 2,4,5,6-Tetramethylresorcin unbekannt. Kürzlich kam eine Arbeit von *A. Robertson* und *W. H. Whalley*[3] zu unserer Kenntnis, nach der die beiden Verbindungen auf dem gleichen Wege vom 4,5,6-Trimethylresorcin ausgehend dargestellt wurden. Trotz der von uns gefundenen höheren Schmelzpunkte ist an der Identität der Verbindungen nicht zu zweifeln. Die genannten englischen Autoren bringen in ihrer Arbeit einen strengen Konstitutionsbeweis für das 4,5,6-Trimethylresorcin, für das noch die Konstitution eines 2,4,5-Trimethylresorcins möglich gewesen wäre.

Wir haben uns auch mit der Darstellung äthylierter Resorcine beschäftigt. In Bestätigung der Angaben von *R. C. Shah* und *P. R. Mehta*[4]

[3] J. chem. Soc. London **1949**, 3038.
[4] J. Indian chem. Soc. **13**, 358 (1936).

gelang es uns nicht, mittels der *Hoesch*-Synthese vom 4,6-Diäthylresorcin aus zum 2,6-Dioxy-3,5-diäthylacetophenon zu gelangen. Auch mittels der *Friedel-Crafts*schen Reaktion gelang die Einführung eines Acetylrestes in die Stellung 2 des 4,6-Diäthylresorcins nicht. Wir haben jedoch das 2,4,6-Triäthylresorcin auf zwei anderen Wegen erhalten. Bei dem einen gingen wir vom 2,4-Diäthylresorcin aus. Dieses erhielten wir aus Resorcindiacetat, das der *Fries*schen Verschiebung unter den von *K. W. Rosenmund, R. Buchwald* und *Th. Deligiannis*[5] angegebenen Bedingungen unterworfen wurde. Bei dieser Reaktion entsteht das 2,4-Diacetylresorcin als Hauptprodukt; daneben bildet sich das leicht abtrennbare 4,6-Diacetylresorcin. Nach *Rosenmund* und Mitarbeitern gelingt aber die Überführung des 2,4-Diacetylresorcins in das 2,4-Diäthylresorcin nicht, da dabei unter Abspaltung der in Stellung 2 befindlichen Acetylgruppe 4-Äthylresorcin entstehen soll. Unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen gelang uns aber die *Clemmensen*-Reduktion zum 2,4-Diäthylresorcin. Über diese Verbindung liegt eine uns im Original nicht zugängliche Beschreibung[6] der Reduktion des 2-Äthyl-4-acetylresorcins und die Angabe des Schmelzpunktes von 2,4-Diäthylresorcin von 96 bis 97° vor. Dieses ließ sich mit Hilfe der *Hoesch*-Synthese leicht in das 6-Acetyl-2,4-diäthylresorcin, Schmp. 109 bis 110°, umwandeln, dessen Reduktionsprodukt nach *Clemmensen* das bisher unbekannte 2,4,6-Triäthylresorcin vom Schmp. 80 bis 81° lieferte.

Der zweite Weg geht vom 4-Äthylresorcin aus, dessen Diacetat bei der *Fries*schen Verschiebung das 2,6-Diacetyl-4-äthylresorcin lieferte[5]. Bei der *Clemmensen*-Reduktion dieses Stoffes erhielten wir ein Produkt, das mit dem oben beschriebenen 2,4,6-Triäthylresorcin identisch war. Erst vor kurzem sind wir in den Besitz einer Literaturstelle von *S. D. Limaye*[7] gekommen, der ebenfalls das 2,4,6-Triäthylresorcin darstellt. Unter den in Chem. Abstr. referierten drei Methoden ist auch eine erwähnt, bei welcher der erste von uns eingeschlagene Weg begangen wird. Der indische Autor erhielt so das 2,4,6-Triäthylresorcin, für das er einen Schmp. von 85° angibt.

Das 2,4,5,6-Tetraäthylresorcin haben wir noch nicht mit Sicherheit erhalten. Wir hoffen aber, es durch Reduktion des bei der *Fries*schen Verschiebung des Diacetats des 2,4,6-Triäthylresorcins erhaltenen Stoffgemisches darstellen zu können. Wir werden später darüber berichten.

Für die Anregung zu dieser Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* bestens.

---

[5] Arch. Pharmaz. **271**, 342 (1933).

[6] *S. D. Limaye* und *D. B. Limaye*, Rasayanam (J. Progr. chem. Sci.) **1**, 109 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 2361.

[7] Rasayanam (J. Progr. chem. Sci.) **1943**, 246; Chem. Abstr. **1944**, 4258[4].

## Experimenteller Teil.

*Isolierung von 2-Methylresorcin und 2,4-Dimethylresorcin.*

Eine Phenolfraktion aus der Kohlehydrierung nach *Bergius* von der Siedegrenze 230 bis 270° wurde mit Wasser extrahiert. Aus der wäßr. Lösung wurden die Phenole durch Extraktion mit Äther gewonnen und einer fraktionierten Destillation unterworfen. Aus der bei 99 bis 100°/0,8 mm erhaltenen Fraktion wurde durch Kristallisation aus Benzol 2-Methylresorcin vom Schmp. 119 bis 120° gewonnen; aus dessen Mutterlaugen ließ sich durch fraktionierte Kristallisation 2,4-Dimethylresorcin isolieren, Schmp. 110°.

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69,54, H 7,30. Gef. C 69,44, H 7,48.

*2,4-Dioxy-3-methylbenzaldehyd.* Zu einer Lösung von 20 g 2-Methylresorcin in 200 ml absol. Äther wurden 47 g Zinkcyanid zugesetzt und unter starkem Schütteln trockenes HCl-Gas während 2 Stdn. eingeleitet. Es trat Aldimidabscheidung ein. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach einigem Stehen in der üblichen Weise. Der aus der wäßr. Zersetzungslösung ausgefallene Aldehyd schmolz nach dem Umlösen aus Benzol bei 152°. Ausbeute: 70% d. Th.

*2,4-Dimethylresorcin.* 12 g des obigen Aldehyds wurden mit 75 ml Alkohol, 30 ml Eisessig, 300 ml HCl (1 : 2) und 10 g Zinkamalgam 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Art und Weise. Nach 2maliger Destillation im Vak. wurde aus Benzol bis zur Schmelzpunktskonstanz von 110° umgelöst. Mit dem aus dem Rohphenolgemisch isolierten 2,4-Dimethylresorcin trat keine Depression des Schmelzpunktes auf. Ausbeute: 50%.

Das Zinkamalgam wurde in folgender Weise dargestellt: In 100 g einer 5%igen $HgCl_2$-Lösung wurden 50 g Zinkstaub eingetragen und unter häufigem Schütteln 1 Std. stehen gelassen. Die Lösung wurde abgegossen und das Amalgam 3mal mit 10%iger HCl gewaschen.

Nachstehende Angaben betreffen die in den Tabellen 1 bis 3 enthaltenen Verbindungen, soweit sie auf anderem als in der angeführten Literatur beschriebenen Wege dargestellt wurden.

*2,4,6-Trimethylresorcin.*

*a) Aus Resorcin.* Das 4,6-Dimethylresorcin wurde aus 4,6-Dioxy-3-methylbenzaldehyd durch Reduktion nach *Clemmensen* gewonnen. 4,5 g des Aldehyds wurden in einem Gemisch von 25 ml Alkohol und 10 ml Eisessig gelöst, 25 g Zinkamalgam und 100 ml HCl (1 : 2) zugefügt und 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abgießen vom Zink wurde mit NaCl gesättigt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit 8%iger $NaHCO_3$-Lösung gewaschen; nach dem Trocknen wurde der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand in gutem Vak. destilliert und aus Benzol umgelöst. Schmp. 125°.

Zur Darstellung des *2,4,6-Trimethylresorcins* wurde der 3,5-Dimethyl-2,6-dioxybenzaldehyd der *Clemmensen*-Reduktion unterworfen, die wie oben ausgeführt wurde. Nach der Reinigung durch Vakuumdestillation und Kristallisation aus Benzol wurden Blättchen aus Benzol vom Schmp. 152° erhalten.

*b) Aus 2-Methylresorcin.* Der *2,4-Dioxy-3,5-dimethylbenzaldehyd* wurde auf folgende Weise dargestellt: Zu einer Lösung von 3 g 2,4-Dimethylresorcin in 30 ml Äther wurden 6,4 g Zinkcyanid zugesetzt und unter starkem

Schütteln 2 Stdn. HCl-Gas eingeleitet. Nach 50 Min. trat die Abscheidung des Aldimids ein. Nach Stehen über Nacht wurde in der üblichen Weise zersetzt und der ausgefallene Aldehyd der Destillation unterworfen. Nach weiterer Reinigung durch Kristallisation aus verd. Alkohol war der Schmp. 184 bis 185°.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65,05, H 6,07. Gef. C 65,10, H 6,02.

Die *Clemmensen*-Reduktion des Aldehyds wurde wie oben beschrieben ausgeführt. Das erhaltene Produkt war nach Schmp. und Mischschmp. mit dem obigen Präparat von 2,4,6-Trimethylresorcin identisch.

*2,4,5,6-Tetramethylresorcin.*

*3,4,5-Trimethyl-2,6-dioxybenzaldehyd.* 0,5 g 4,5,6-Trimethylresorcin wurden in 5 ml absol. Äther gelöst und unter Kühlung trockenes HCl-Gas eingeleitet. Das Aldimidchlorhydrat schied sich nach kurzer Zeit aus. Nach 2stünd. Stehen wurde nach Abgießen des Äthers mit Wasser verkocht. Der ausgefallene Aldehyd konnte durch Destillieren und Umkristallisieren aus Benzol gereinigt werden. Schmp. 140 bis 141°. Ausbeute: 80% d. Th.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66,65, H 6,71. Gef. C 66,50, H 6,75.

1 g des obigen Aldehyds wurden in einem Gemisch von 10 ml Alkohol und 4 ml Eisessig gelöst, 5 g Zinkamalgam zugesetzt und mit 30 ml HCl (1 : 2) 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das 2,4,5,6-Tetramethylresorcin aus wäßr. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 161,5 bis 162,5°. Ausbeute: 66% d. Th.

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72,26, H 8,49. Gef. C 72,30, H 8,60.

*2,4,6-Triäthylresorcin.*

*a) Aus 2,4-Diacetylresorcin.* Zur Darstellung dieses Stoffes wurden 33 g Resorcindiacetat mit 50 g gut gepulvertem $AlCl_3$ versetzt und im Ölbad auf 70° erwärmt. Innerhalb einer halben Std. steigert man die Temp. auf 130° und hält auf dieser Temp. zirka 4 Stdn. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und verd. HCl zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das 2,4-Diacetylresorcin scheidet sich in der Vorlage in Form schöner weißer Nadeln ab, die aus Methanol umkristallisiert wurden. Nach dem Trocknen lag der Schmp. bei 87 bis 89°[5].

In den späteren Anteilen der Wasserdampfdestillation geht 4,6-Diacetylresorcin über, das vom 2,4-Diacetylresorcin durch Destillation im Hochvak. getrennt werden kann.

*2,4-Diäthylresorcin.* 0,5 g 2,4-Diacetylresorcin wurden in 10 ml Eisessig mit 2 g Zinkamalgam und 20 ml HCl (1 : 1) zum Sieden erhitzt. Während 1 Std. wurde alle 10 Min. je 1 ml konz. HCl zugefügt und darnach die Reaktion abgebrochen. Nach dem Abgießen vom überschüssigen Zink wurde mit NaCl gesättigt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit 8%iger $NaHCO_3$-Lösung durchgeschüttelt und mit NaCl getrocknet; ihr Rückstand wurde im Hochvak. destilliert. Das übergehende gelbe Öl erstarrt bald zu Kristallen, die aus Petroläther umgelöst mit 60% Ausbeute das 2,4-Diäthylresorcin vom Schmp. 91 bis 92° ergaben.

*Das 6-Acetyl-2,4-diäthylresorcin* wurde aus 0,5 g 2,4-Diäthylresorcin, das in 7 ml absol. Äther gelöst war, durch Zusatz von 0,2 g Acetonitril und 0,2 g getrocknetem Zinkchlorid durch Einleiten von trockenem HCl-Gas hergestellt. Das Ketimidchlorhydrat schied sich bald aus und wurde nach

2stünd. Stehen durch Kochen mit Wasser hydrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde aus Alkohol umgelöst und in 20%iger Ausbeute eine Substanz vom Schmp. 109 bis 110° erhalten.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69,20, H 7,75. Gef. C 69,10, H 8,15.

0,05 g dieses Stoffes wurden mit 0,5 g Zinkamalgam in 20 ml Eisessig mit 2 ml HCl (1 : 1) 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Produkt im Hochvak. destilliert und dann aus Petroläther umgelöst. In 45%iger Ausbeute wurden Kristalle vom Schmp. 80 bis 81° erhalten. Aus der Analyse ergibt sich, daß das *2,4,6-Triäthylresorcin* vorliegt.

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74,19, H 9,34. Gef. C 74,30, H 9,22.

*b) Aus 4-Äthylresorcin.* Das 4-Äthylresorcin wurde nach *K. W. Rosenmund*[5] in das 4-Äthyl-2,6-diacetylresorcin vom Schmp. 73 bis 74° übergeführt. Seine Reduktion nach *Clemmensen* wurde wie oben beschrieben ausgeführt. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther wurden Kristalle erhalten, die bei 80 bis 81° schmolzen und mit dem oben beschriebenen *2,4,6-Triäthylresorcin* aus 6-Acetyl-2,4-diäthylresorcin identisch waren.

## Über Potentiale: Bodenquecksilber/Meßlösung in der Polarographie.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**N. Konopik.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

*(Eingelangt am 24. April 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1950.)*

Bei der kathodischen Abscheidung von $Sb^{3+}$ aus 1 n NaOH an der Hg-Tropfelektrode unter Verwendung von Bodenquecksilber als Anode ergaben sich zweifache Differenzen hinsichtlich des auf die gesättigte Kalomelelektrode bezogenen Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ (alle auf das *Bodenquecksilber* bezogenen Potentiale werden mit $\mathfrak{E}$ bezeichnet):

1. Unsere eigenen Werte $E_{1/2}$ — zusammengesetzt aus den am Polarogramm abgelesenen $\mathfrak{E}_{1/2}$-Werten und dem Ruhepotential des Systems Hg/1 n NaOH gegen eine gesättigte Kalomelelektrode — lagen für Sb-Konzentrationen von etwa $10^{-3}$ m mit — 0,90 bis — 0,95 V wesentlich *positiver* als die in der Literatur angegebenen Werte: — 1,17 bzw. — 1,26 V[1, 2].

2. Für kleinere Konzentrationen von $Sb^{3+}$ ($10^{-4}$ m und kleiner) verschoben sich die aus dem Polarogramm folgenden $\mathfrak{E}_{1/2}$-Werte zu

[1] *J. Heyrovsky*, Polarographie, S. 203. Wien 1941.

[2] *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, Polarography, S. 262, 481. New York. 1941, Reprint 1946.

*negativeren* Potentialen. Wenn aber für die Reduktion von $Sb^{3+}$ auch bei diesen kleineren Konzentrationen das gleiche Halbstufenpotential $E_{1/2}$ wie unter 1 gelten soll, muß man die Annahme machen, daß gegenüber diesen Lösungen das Potential des Bodenquecksilbers entsprechend weniger negativ, das heißt positiver geworden sein müsse. —

Zur Klärung dieser Fragen haben wir zunächst das *Ruhepotential* der Halbkette Hg/1 n NaOH gegen eine gesättigte Kalomelelektrode, also die Kette:

$$\overset{-}{\mathrm{Hg}} \,|\, 1\text{ n NaOH} \,||\, KNO_3 \text{ ges.} \,||\, KCl \text{ ges.}, (HgCl)_2 \,|\, \overset{+}{\mathrm{Hg}}$$

zu messen versucht und dabei festgestellt, daß das Potential stark von verschiedenen Umständen abhängt. So ist es — worauf schon *Heyrovsky*[3] hingewiesen hat — nicht gleichgültig, ob man zum Vertreiben der gelösten Luft $N_2$ oder $H_2$ durch die Lauge leitet, ja es ist bei $H_2$ sogar von Bedeutung, ob ein schwacher oder starker Gasstrom verwendet wird. Beim Durchleiten von $N_2$ konnte ein einigermaßen reproduzierbarer Potentialmittelwert (Ruhewert) von — 0,18 V erhalten werden. Bei Verwendung eines starken $H_2$-Stromes sank der Wert bis auf etwa — 0,3 V; überläßt man dann die Halbzelle sich selbst, so wird ihr Potential wieder positiver. Bei Zugabe von etwas HgO stellt sich dagegen sofort und zeitkonstant das bekannte Potential Hg/HgO, 1 n NaOH = — 0,11 V ein. —

Schaltet man die Halbkette Hg/1 n NaOH, die nur eine sehr geringe Kapazität besitzt, als Anode in ein Tropfelektrodensystem, legt zwischen Tropfkathode und Anode beliebige Spannungen, die unterhalb $\mathfrak{E}_{1/2}$ (siehe oben) bleiben und mißt jeweils *unter Belastung* das Anodenpotential gegen die gesättigte Kalomelelektrode, so kann man erkennen, daß sich das Potential des Systems Hg/1 n NaOH bei Belastung eher stabilisiert, ohne sich von seinem Ruhewert — 0,18 V *wesentlich* zu verschieben. Damit ist bewiesen, daß die eingangs angeführten Differenzen von Hunderten von Millivolt *nicht* auf Schwankungen des Potentials Hg/1 n NaOH (das ist des Bodenquecksilbers) zurückgeführt werden dürfen.

Bekanntlich prägen die *Anionen* des Grundelektrolyten, in unserem Falle also die OH-Anionen, in der Hauptsache das Potential des Bodenquecksilbers. In alkalischen $Sb^{3+}$-haltigen Lösungen war aber zu erwarten, daß außer $OH^-$-Ionen — allerdings in erheblich geringerer Konzentration — auch komplexe Sb-haltige Anionen vorliegen. Um vorerst den Einfluß anderer Anionen auszuschalten, wurden aus p. a. $Sb_2O_3$ in 1 n NaOH alkalische Natriumantimonitlösungen hergestellt und die *Ruhepotentiale* der Halbkette Hg/$Na_3SbO_3$ ($c = x$), NaOH (1 n) bei verschiedenen $x$-Werten gegen die gesättigte Kalomelelektrode untersucht. Es ergaben sich Potentiale, die bis um *Hunderte von Millivolt*

[3] *J. Heyrovsky*, loc. cit., S. 252.

je nach der Sb-Konzentration gegenüber dem Potential Hg/1 n NaOH *nach der negativen Seite verschoben waren.* Besonders in den relativ Sb-reichen Lösungen stellten sich die Potentiale rasch und außerdem zeitkonstant ein. Abbildung 1 zeigt die Veränderung des Ruhepotentials für mehrere Sb-Konzentrationen. Je kleiner die Konzentration an Sb — und damit der Sb-haltigen Anionen — ist, um so geringeren Einfluß hat sie auf das Potential[4].

Untersucht man nun die Halbkette $Hg/Na_3SbO_3$ ($c = x$), NaOH (1 n) in einem *polarisierten* Tropfelektrodensystem, so findet man mit zunehmender Polarisationsspannung Verschiebungen zu positiveren Potentialwerten, die in konzentrierten Sb-haltigen Lösungen kleiner und konstanter sind als in verdünnten. Nach Abnahme der Belastung ändern sich die Potentiale stets in Richtung der ursprünglichen Werte, ohne sie je ganz wieder zu erreichen.

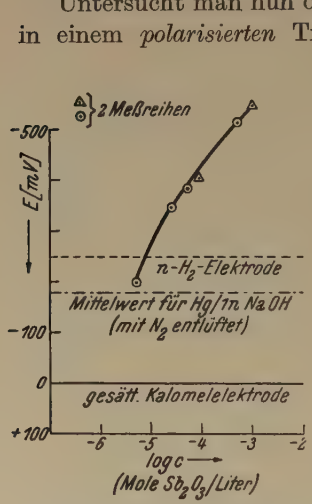



Abb. 1. Ruhepotentiale der Halbkette $Hg/Na_3SbO_3$ (c), NaOH (1 n) gegen log c bei Zi. T.

Mit diesen Ergebnissen erscheinen aber die eingangs erwähnten Diskrepanzen gelöst: Konzentrierte $Sb^{3+}$-Lösungen bewirken *negativere* Potentiale des Bodenquecksilbers; die Sb-Abscheidung erfolgt daher schon bei *weniger negativen* äußeren Potentialen. Verdünnte Lösungen verursachen relativ *stärker positive* Bodenpotentiale; die Kurven im Polarogramm treten erst bei *negativeren* äußeren Potentialwerten auf.

Vergleicht man die direkt gegen eine gesättigte Kalomelelektrode erhaltenen $E_{1/2}$-Werte mit den Werten, die sich durch Zusammensetzung aus den am Polarogramm abgelesenen $E_{1/2}$-Werten und den nahe bei $E_{1/2}$ gemessenen Bodenpotentialen ergeben, so findet man soweit Übereinstimmung, wie sie angesichts der festgestellten merklichen Polarisierbarkeit der Bodenelektrode erwartet werden kann. Für eine $5 \cdot 10^{-5}$ m $Sb_2O_3$-Lösung in 1,04 n NaOH ergaben sich z. B. die beiden entsprechenden Werte zu — 1,25 V bzw. — 1,23 bis — 1,24 V. Für ganz exakte Bestimmungen des Halbstufenpotentials wird man aber in solchen und ähnlichen Fällen aus dem vorhin erwähnten Grunde am besten doch ohne Bodenquecksilber direkt gegen eine geeignete Bezugselektrode messen. —

[4] Von *H. Hohn*, Chemische Analysen mit dem Polarographen, Berlin 1937, wird auf S. 78—79 ein „abnormales Ruhepotential" in alkalischen $Sn^{2+}$-haltigen Lösungen erwähnt. Wahrscheinlich liegen dort ähnliche Verhältnisse wie in den von uns untersuchten Antimonitlösungen vor.

Zum Abschluß sei bemerkt, daß in Antimonitlösungen, die durch Lösen von $SbCl_3$ oder Brechweinstein in 1 n NaOH hergestellt wurden, die also neben $OH^-$- und Antimonitionen noch andere Anionen enthalten, in der Halbkette $Hg/Na_3SbO_3$, NaOH (1 n), $Cl^-$ (bzw. Tartratanion) die Antimonitionen ebenfalls maßgebend potentialbestimmend sind, die anderen Anionen jedoch auch merkliche Einflüsse zeigen, was aber nicht näher untersucht wurde. —

Herrn *E. Werner* bin ich für die Ausführung der Potentialmessungen zu Dank verpflichtet.

## Über einige Derivate der p-Aminosalicylsäure (PAS).

(Kurze Mitteilung.)

Von

**H. Bretschneider und W. Klötzer.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(*Eingelangt am 15. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Juni 1950.*)

Eine soeben erschienene Mitteilung von *R. Kuhn*[1] „Über die 2-Oxy-4-aminomethylbenzoesäure“ (III) veranlaßt uns, kurz unsere vor einiger Zeit abgeschlossenen[2] synthetischen Versuche auf dem Gebiet der p-Aminosalicylsäure (I) zusammenfassen, weil sie unter anderem auch die Synthese von (III) und Abwandlungen dieser Verbindung zum Inhalt haben. Die dem Übergang Prontalbin-Marfanil entsprechende Homologisierung der PAS nahmen wir, wie *R. Kuhn*, über die aus der Diazoniumverbindung von (I)[3] dargestellte 4-Nitrilosalicylsäure (II) vor, deren Existenz als nicht isoliertes Zwischenprodukt von *Wessely* und Mitarbeitern[4] kurz erwähnt wurde. Die Angaben der obgenannten Autoren bez. (II) stimmen mit unseren Befunden überein. II wurde durch Reduktion in Eisessig/Essiganhydrid in das nicht näher charakterisierte Acetylderivat von (III) übergeführt, das durch Verseifung mit Salzsäure in das in Wasser leicht lösliche, nur schwach sauer reagierende Chlorhydrat von (III) verwandelt wurde. Dieses von *R. Kuhn* und Mitarbeitern nicht erwähnte Salz schmilzt bei 255—257° u. Zers. Von (III) ausgehend, wurde die 4-($\omega$-Guanidinomethyl)-salicylsäure (IV) als freie Aminosäure vom Zersp. 294° sowie als

[1] *R. Kuhn, F. Zilliken* u. *H. Trischmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **83**, 308 (1950).

[2] Vgl. Diss. *W. Klötzer*, Innsbruck, Jänner 1950.

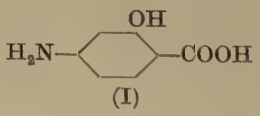
[3] *J. T. Sheehan*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1665 (1948).

[4] *F. Wessely*, Mh. Chem. **80**, 201 (1949).

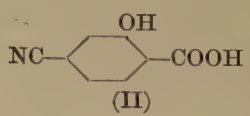
Hydrochlorid des Methylesters vom Zersp. 119—120° (IV a) erhalten. Weiterhin wurde von (II) ausgehend über das 4-(Carbiminoaethoxy)-salicylsäurehydrochlorid (V) vom Zersp. 270—273° die 4-(Amidino)-salicylsäure (VI) erhalten (Zersp. über 340°). Weiters wurde das ihr entsprechende Methylesterhydrochlorid (VI a) Zersp. über 340° dargestellt. Die freien Aminosäuren (IV und VI) sind in Wasser sehr schwer löslich, die entsprechenden Methylesterchlorhydrate (IV a und VI a) hingegen leicht. Das Methylesterchlorhydrat (VI a) wurde mit Acetessigester zum 2′-Oxy-4′-methyl-6′-(3-oxy-4-carbomethoxyphenyl)pyrimidin (VII) Schmelzp. 242° kondensiert, welches durch alkalische Verseifung in die entsprechende bikarbonatlösliche Carbonsäure (VII a) (Zersp. 312°) übergeführt wurde. Für die direkte Umwandlung der Carbonsäure (VI) in (VII a) konnten keine Versuchsbedingungen ausfindig gemacht werden. Die Carbonsäure (VII a) konnte mit Methanol-HCl mit guter Ausbeute in den Ester (VII) rückverwandelt werden und liefert mit Diazomethan ein in Alkali unlösliches und keine charakteristische Eisenchloridreaktion zeigendes Dimethylderivat (VII b) (Schmp. 172°). Dies steht im Einklang mit dem Befund von *J. Herzig*[5], nach dem aromatische ortho-Oxycarbonsäureester mit Diazomethan nicht methylierbar sind.

Die Ergebnisse der Prüfung auf tuberkolustatische Wirksamkeit der dargestellten Verbindungen sollen der ungekürzten Mitteilung beigefügt werden.

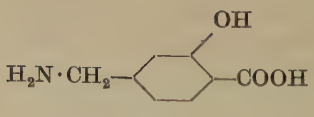
Formelübersicht.



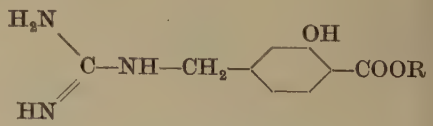

(I)



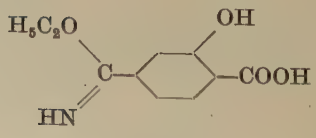

(II)



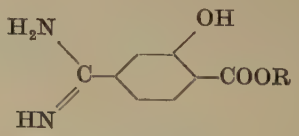

(III)




(IV) R = H
(IV a) R = $CH_3$

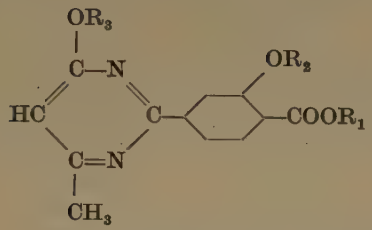



V




(VI) R = H
(VI a) R = $CH_3$

[5] *J. Herzig*, Mh. Chem. **24**, 889 (1903).



(VII) $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$
(VII a) $R_1 = R_2 = R_3 = H$ (VII b) $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = H$

## Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LX., kurze Mitteilung: Über das vermeintliche 2,3,10,11-Dinaphthoperylen B. Schiedts.

Von

**A. Zinke und W. Zimmer.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

*(Eingelangt am 17. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)*

Dem aus Chrysen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Benzol entstehenden Kohlenwasserstoff schrieb *B. Schiedt*[1] die Mol.-Formel $C_{36}H_{20}$ und die Struktur eines Dinaphthoperylens I zu. Bei der Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig liefert er ein Chinon $C_{36}H_{18}O_3$ und eine Dicarbonsäure $C_{35}H_{16}O_6$. Letztere ergibt durch Alkalischmelze eine Phenanthrenmonocarbonsäure-(1) und eine nicht anhydrisierbare Phenanthrendicarbonsäure mit unbekannter Stellung der Carboxyle.

Eine Untersuchung der Abbausäure führte *A. Zinke, F. Bossert* und *E. Ziegler*[2], ausgehend von der von *Schiedt* für den Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{20}$ aufgestellten Strukturformel, zur Annahme, daß das Chinon der Formel II, die Abbausäure der Formel IIIa ($C_{36}H_{20}O_6$) entspricht. Letztere wäre demnach ein Derivat des 1,8-Dinaphthylphenanthrens IIIb. Der bei der Zinkstaubdestillation der Abbausäure entstehende Kohlenwasserstoff schien diese Auffassung zu stützen, denn die Werte seiner Elementaranalyse entsprachen der Formel $C_{34}H_{22}$ (IIIb).

Bei der Weiterführung der Versuche machten wir nun die überraschende Feststellung, daß dieser Kohlenwasserstoff durch Oxydation mit Chromsäure wieder die Abbausäure liefert. Bei der Zinkstaubdestillation kann demnach keine Decarboxylierung stattgefunden haben, wie sie ein Übergang der Säure IIIa in IIIb erfordern würde. Der Kohlenwasserstoff entsteht auch bei der Natronkalkdestillation des Chinons.

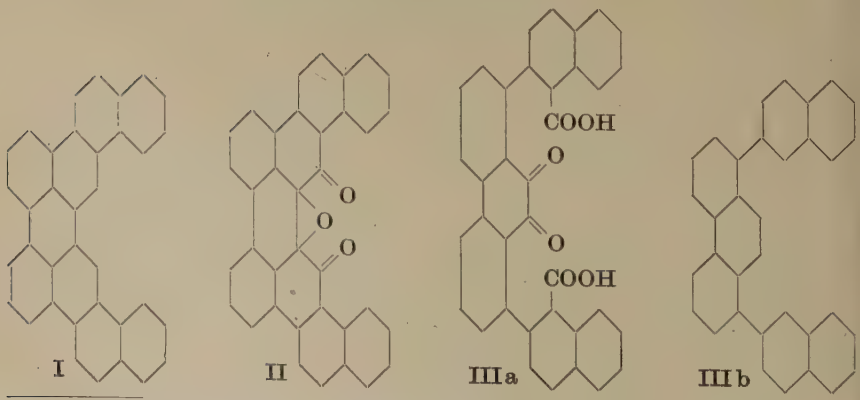
Diese Befunde veranlaßten uns, das Mol.-Gewicht des *Schiedt*schen Kohlenwasserstoffes, das dieser Forscher mit Hilfe der *Rast*-Methode (Campher) ermittelte[1], zu überprüfen.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1248 (1938).
[2] Mh. Chem. **80**, 204 (1949).

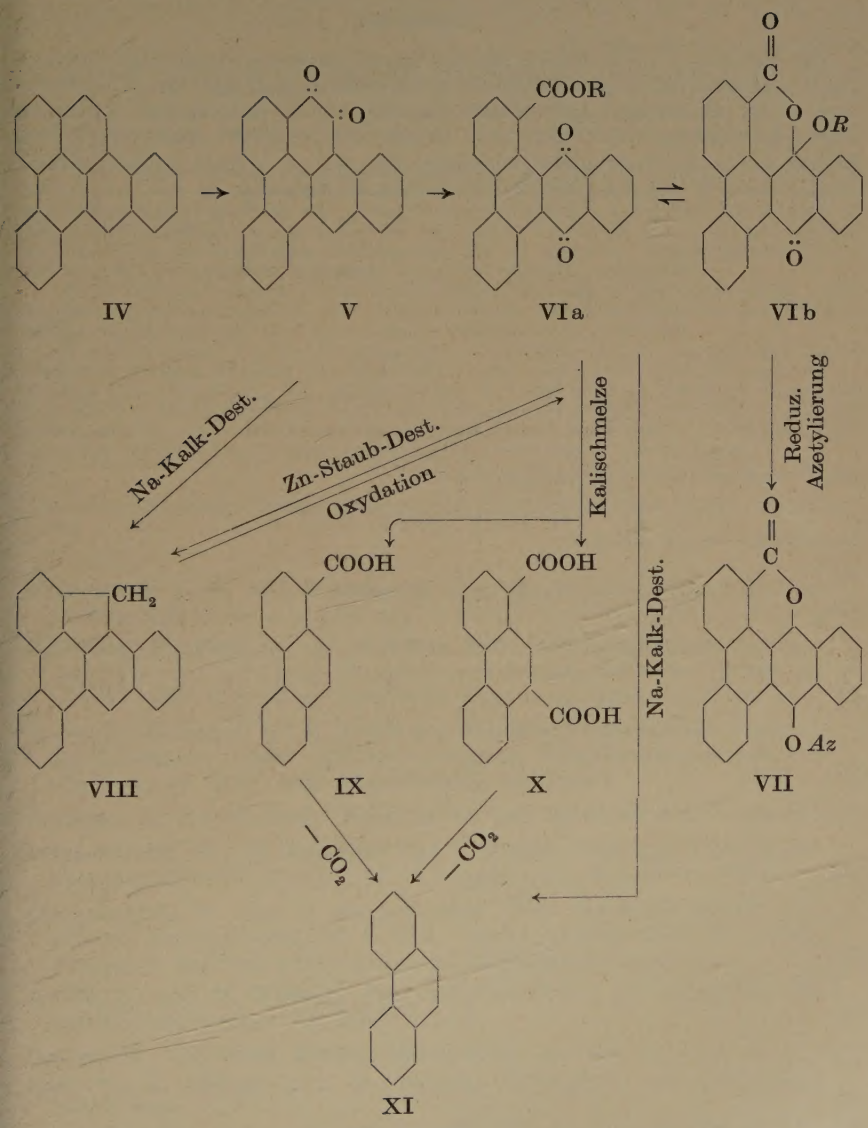
Die von uns nach der Methode von *E. Fromm* und *A. Friedrich*[3] mit Naphthalin als Lösungsmittel durchgeführten Bestimmungen lieferten wesentlich tiefere Werte als sie *Schiedt* erhielt; sie entsprechen der Formel $C_{24}H_{14}$. Auch die für den Methylester der Abbausäure und für den aus dieser durch Zinkstaubdestillation entstehenden Kohlenwasserstoff ermittelten Mol.-Gewichte stimmen nicht mit den Formeln IIIa bzw. IIIb überein, die erhaltenen Werte entsprechen der Zusammensetzung $C_{23}H_{11}O_3 \cdot OCH_3$ (VIa und VIb, $R = CH_3$, mit der auch der Methoxylwert gut vereinbar ist) bzw. der Formel $C_{23}H_{14}$ (VIII).

Diese Befunde sind mit der bisherigen von *Schiedt* für den aus Chrysen erhältlichen Kohlenwasserstoff aufgestellten und von uns ohne Überprüfung benützten Formel I nicht vereinbar. Bei der Umsetzung des Chrysens mit Aluminiumchlorid in Benzol findet demnach keine Vereinigung zweier Chrysenreste statt, vielmehr reagiert offenbar das Chrysen mit dem Benzol unter Bildung des noch nicht beschriebenen Dibenzpyrens IV. Mit dieser Strukturformel sind alle bisher studierten Umsetzungen, die wir im nachstehenden Formelschema zusammenfassen, gut vereinbar. Das Chinon ($C_{24}H_{12}O_2$, V) enthält kein drittes Sauerstoffatom, dessen Einordnung in eine Strukturformel bisher immer Schwierigkeiten bereitete. Die durch die Formeln V bis XI dargestellten Übergänge verlaufen zum Teil analog entsprechenden Reaktionen des Chrysen-chinons. Die Tautomerie der Abbausäure im Sinne VIa und VIb bewiesen wir durch Darstellung isomerer Methylester (VIa und VIb, $R = CH_3$) und durch spektroskopische Untersuchung. Eine ausführliche Darstellung mit den experimentellen Grundlagen werden wir in einer besonderen Mitteilung bringen. Über das Ergebnis der spektroskopischen Untersuchungen wird *E. Schauenstein* gesondert berichten.

Formelübersicht.




[3] Z. angew. Chem. **39**, 824 (1926).




Die aus der Phenanthrenmonocarbonsäure-(1) (IX) durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure erhältliche 9,10-Phenanthrenchinon-monocarbonsäure-(1) zeigt ein bemerkenswertes Verhalten, das wir noch näher untersuchen wollen. Die gelbe alkalische Lösung gibt mit Natriumhydrosulfit über orangerot eine reoxydable grünlichgelbe Küpe. In Gegenwart von Ca-Ionen wird durch Küpensalz die Lösung über *tiefgrün* grünlichgelb. Mg-, Ba-, Sr-, Al-Ionen verändern hingegen den Farbenumschlag nicht.

## Erratum:

In der Arbeit „Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Polystyrolen und die Grundviskosität-Molekulargewicht-Beziehung" von *H. P. Frank* und *J. W. Breitenbach* [Mh. Chem. 81, 570 (1950), Heft 4] soll es in der Zusammenfassung auf S. 582, Zeile 10 von oben, anstatt: Außerdem nimmt K mit steigender Polymerisationstemperatur zu ... richtig heißen: Außerdem nimmt K mit fallender Polymerisationstemperatur zu ...

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

*Fortsetzung von der II. Umschlagseite*

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

**Herausgeber, Schriftleitung und Verlag**

*Fortsetzung von der II. Umschlagseite*

Seite

**Breitenbach, J. W. und J. Derkosch.** Über die Verbrennungswärme von Polystyrolen ..... 698

**Hoffmann-Ostenhof, O. und Elisabeth Putz.** Hemmwirkungen verschiedener Chinone auf einige Phosphomonoesterasen tierischen Ursprungs. (XVIII. Mitt. über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.). 703

**Hoffmann-Ostenhof, O., H. Moser und Felicitas Neumann.** Zur Kenntnis der im sauren Gebiet optimal wirksamen Phosphomonoesterase aus Oberhefe. (V. Mitt. über Phosphatasen der Hefe.) ..... 708

**Schläger, J. und W. Leeb.** Konstitution und Synthese von Cusparein. 714

**Dischendorfer, O., K. Hennefeld und F. Hrska.** Über 4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-3′,2′:1,2;2″,3″:3,4-naphthalin) und seinen Abbau... 725

**Limontschew, W. und O. Dischendorfer.** Über die Kondensation von Benzoin und Hydrochinon. 3. Mitt.: Einige Abkömmlinge des 5-Oxy-6-benzoyl- und des 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons ..... 737

**Kofler, L. und H. Winkler.** Eine Schnellmethode zur Aufnahme von Schmelzdiagrammen. II. Mitt..... 746

**Gruber, W. und Herta Renner.** Reduktionen an Diazoketonen..... 751

**Prey, V., B. Metzner und H. Berbalk.** Reaktionen mit aktiviertem Aluminium ..... 760

**Bauer-Benedikt, A. und H. Punzengruber.** Über alkylierte Resorzine .. 772

**Konopik, N.** Über Potentiale: Bodenquecksilber / Meßlösung in der Polarographie. (Kurze Mitt.) ..... 778

**Bretschneider, H. und W. Klötzer.** Über einige Derivate der p-Aminosalicylsäure (PAS). (Kurze Mitt.) ..... 781

**Zinke, A. und W. Zimmer.** Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. LX., kurze Mitt.: Über das vermeintliche 2,3,10,11-Dinaphthoperylen B. Schiedts..... 783

Filed in Stack

# Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:

Professor **Karl Myrbäck**, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:

Fil. lic. **Håkan Winberg**, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: **J. A. Christiansen** (Pres.), **N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen.** — Finnland: **A. I. Virtanen** (Pres.), **K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila.** — Norwegen: **O. Hassel** (Pres.), **A. Føiling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen.** — Schweden: **K. Myrbäck** (Pres.), **H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, L. Smith, The Svedberg, H. Theorell, A. Tiselius.**

**Band 1** (1947) 973 Seiten

**Band 2** (1948) 961 Seiten, **Band 3** (1949) 1479 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 5.80 zuzüglich Postgebühren

*Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nørregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.*

---

# Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par

W. A. van Dorp, A. P. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans

Herausgegeben von der Niederländischen Chemischen Gesellschaft

*Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueil sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, 's Gravenhage.*

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jeden Monats), außer im August und September, in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij, Sarphatikade 12, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 25.— Gulden für die Niederlande und 26.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos. Büro der Redaktion: Lange Voorhout 5, 's Gravenhage.

---

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Printed in Austria